

分子科学アーカイブス

AC0002

Clebsch-Gordan 係数と射影演算子

山崎勝義 著

公開日 2007年 6月29日 第1版

公開日 2009年 6月11日 第2版

分子科学会編集委員会は、優れたテキストを分子科学アーカイブスとして公開しますが、その内容の一切の責任は著者にあります。読者からの貴重なご意見は、(molsci-edit@bunken.co.jp)で随時受け付けております。ご意見は編集委員会から著者にお伝えし、テキストの内容に反映していきます。



山崎勝義 (やまさきかつよし)

所属：広島大学大学院理学研究科化学専攻

専門分野：反応物理化学

改訂履歴

第1版		第2版	
p. 1, §0本文第1行	角運動量は, 量子力学	p. 1, §0本文第1行	角運動量は量子力学
p. 1, §0本文第8行	山口恭彦	p. 1, §0本文第8行	山内恭彦
p. 39, 第15行	2つの $j = 3/2$ は	p. 39, 第15行	2つの $j = 1/2$ は
p. 45, 第12行	$m = 2$ は,	p. 45, 第12行	$m = 2$ と -2 は,
p. 55, 第9行	は電子間の反発(電子相関)を	p. 55, 第9行	は電子間反発を
p. 55, 第13行	電子相関を含めた	p. 55, 第13行	電子間反発を含めた
p. 55, 下から第4行	関数のあいだの	p. 55, 下から第4行	関数の間の
p. 55, 脚注3	4つの量子数を指定することでただ1つの固有関数が指定できるが, 4つの量子数がすべて同じである固有関数は存在しない。また, どれか1つでも量子数が異なる関数同士は直交する。	p. 55, 脚注3	4つの量子数のうちどれか1つでも量子数が異なる関数同士は直交する。逆に, 4つの量子数がすべて同じ関数は電子反発項により相互作用する。たとえば, 3個のs電子系(sss)ではtermとして 4S , 2S , 2S が生じるが, 2つの 2S の中で同じ M_S をもつ関数は電子間反発により相互作用する(Hamiltonianの行列要素がゼロにならない)。その結果, 関数に混じり合いが生じて電子間反発を含めたHamiltonianの固有関数が形成される。
p. 58, 脚注1	のあいだの変換	p. 58, 脚注1	の間の変換

Clebsch-Gordan係数と射影演算子

§0 はじめに

角運動量は量子力学のテキストの中で1つの章を占める重要な物理量であるが、同時に難解な(と思われている)物理量である。軌道角運動量や球面調和関数まではなんとか理解できたものの、スピン角運動量やPauli行列あたりで混乱し始め、角運動量のカップリングとClebsch-Gordan係数によってついに息の根を止められた、という経験がある方はおられないだろうか。それでもなんとかしたいと奮い立ち、角運動量解説の古典¹ともいべき、E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (Cambridge University Press, Cambridge, 1935)に挑むも、膨大な数の記号や添字に行く手を阻まれ、日本語で読めるものがあつたと、M. E. Rose (山内恭彦, 森田正人 訳)「角運動量の基礎理論」(みすず書房, 1971)²に手を伸ばすもその格調の高さに脱帽³, という展開を経験された方もおられるのではないかと想像する。Clebsch-Gordan係数の理解にこのような障壁が生じてしまうのは、まるで理論のための理論であるように格調高くClebsch-Gordan係数を解説している(という印象を与える)成書が多く、結果的に、Clebsch-Gordan係数を身近なものとしてとらえる機会が少ないことが一因であると思われる。

初学者向けのテキストにおいても2電子スピン系の議論は扱われており、通常、次のような展開で解説されている。

1つの電子スピンは上向き(α)と下向き(β)の2状態をとりうるので、2電子スピン全体としては合計4つの可能な状態があり、これらを $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ と書く。 $\alpha\alpha$ と $\beta\beta$ はそれぞれスピンに関する角運動量演算子(たとえば, \mathbf{S}^2 や S_z)の固有関数になっているが、 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ はそのままでは固有関数になっていないので(和と差による)線形結合を行うと、全体で4つの固有関数 $\alpha\alpha$, $(1/\sqrt{2})(\alpha\beta + \beta\alpha)$, $\beta\beta$, $(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$ が得られる。これらの関数に対して電子の交換を行うと、最初の3つ(triplet; 3重項)

$$\alpha\alpha, (1/\sqrt{2})(\alpha\beta + \beta\alpha), \beta\beta$$

はすべて不変であるから対称関数であり、残りの1つ(singlet; 1重項)

$$(1/\sqrt{2})(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

は電子交換後、逆符号になるので反対称関数である。

¹ この「古典」は、古いとか古典力学という意味ではなく、誰もが認める代表的著作という意味である。

² 原著はM. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1957).

³ 実は、この“格闘”の軌跡は、(恥ずかしながら)筆者自身が学生時代に経験したものです。

上記の解説に誤りはなく、また、理論のための理論という解説でもないが、この展開では以下の2点：

- ・2つの電子スピンという角運動量ベクトルのカップリング(結合)¹を扱っていること
- ・線形結合に現れた $1/\sqrt{2}$ や $-1/\sqrt{2}$ という数字が Clebsch-Gordan 係数であること

を認識できないままになる可能性が高い²。角運動量について書かれた成書は多いが、R. N. Zare, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1988)および A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1957)のような良書が和書の中に見あたらないのは残念なことである³。本書は、これら良書の展開にもとづいて、電子スピン関数をはじめとする角運動量の結合における Clebsch-Gordan 係数の意味と式表現を理解し、角運動量固有関数の形成にきわめて有効な「射影演算子」の原理と使い方を習得するために書かれた monograph である。

§1 Step-up operator(上昇演算子)と Step-down operator(下降演算子)

角運動量固有関数は球面調和関数(通常、 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ と表記)により表されるが、角運動量の結合を考えるとときに重要なのは以下の(複号を含めた)⁴ 4つの式であり、関数そのもののあらわな形(数式)は必要ではない。

$$\mathbf{J}^2 |jm\rangle = j(j+1) |jm\rangle \quad (1)$$

$$J_z |jm\rangle = m |jm\rangle \quad (2)$$

$$J_{\pm} |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |jm \pm 1\rangle \quad (3)$$

ここで、 \mathbf{J} は角運動量演算子、 J_z は角運動量の z 成分の演算子である。 $|jm\rangle$ は、角運動量量子数が j 、 z 方向成分が m の状態を表す固有関数である(m は射影量子数とも呼ばれる)。本書では、式が複雑になるのを避けるために、角運動量の大きさの単位としての \hbar を1として扱う(\hbar が式の中に見えないようにする)⁴。 \mathbf{J} は種類が限定された角運動量ではなく、軌道角運動量(\mathbf{L})やスピン角運動量(\mathbf{S})、あるいはそれらの和の角運動量などを表している。 J_{\pm} およ

¹ 2つの角運動量にとっては「結合」であり、2つのベクトルにとっては「合成」である。

² 望月和子「量子物理」(オーム社, 1974)第9章や藤村 陽「気相化学反応の動力学的研究」(第39回分子科学夏の学校 論文予稿集, 1999, 改訂版, <http://www.gen.kanagawa-it.ac.jp/~fujimura/folder/text/natu39.pdf> (accessed on 05/20/2007))では、線形結合の係数が Clebsch-Gordan 係数であることおよび Clebsch-Gordan 係数の決定法が紹介されている。

³ P. W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1983)や M. Weissbluth, *Atoms and Molecules*, 2nd ed. (Academic Press, New York, 1978)なども学生向けの教科書であるが、Clebsch-Gordan 係数に関する解説が記されている。

⁴ 物理量としての大きさを正確に表すと、式(1)の右辺には \hbar^2 が掛けられ、式(2)、(3)の右辺には \hbar が掛けられた形になる。

び J_- はそれぞれ **step-up operator**(上昇演算子)¹および **step-down operator**(下降演算子)² と呼ばれる演算子であり、それぞれ

$$J_+ = J_x + iJ_y \quad (4)$$

$$J_- = J_x - iJ_y \quad (5)$$

で定義される。式(3)の関数の m の値を増加させたり減少させたりしていることが名称の由来であり³、 J_+ および J_- を合わせて昇降演算子と呼ぶ。いきなり J_+ および J_- が登場すると難解に感じるかもしれないが、これらの演算子を考える理由が理解できれば決して難しい話ではない。

$|jm\rangle$ の状態の角運動量 \mathbf{J} の x, y, z 方向すべての成分の大きさが同時に決まらないことは、それぞれの方向に関する角運動量演算子間の交換関係

$$[J_x, J_y] = iJ_z, [J_y, J_z] = iJ_x, [J_z, J_x] = iJ_y \quad (6)$$

から明らかである。一方、

$$[\mathbf{J}^2, J_x] = [\mathbf{J}^2, J_y] = [\mathbf{J}^2, J_z] = 0 \quad (7)$$

であるから、 \mathbf{J}^2 および 1 つの方向の角運動量の大きさ(固有値)は同時に決定することができる。通常、この 1 つの方向を z 軸にとる。その結果、 \mathbf{J}^2 と J_z については先に示した固有方程式(1)および(2)が同時に成立するが、 J_x と J_y については固有方程式が成立しないことになる。言い換えると、関数 $|jm\rangle$ は、演算子 \mathbf{J}^2 および J_z の固有関数であるが、 J_x と J_y の固有関数ではない。それでもあえて J_x と J_y を $|jm\rangle$ に作用させると、次のような関係が得られる。

$$\begin{aligned} J_x |jm\rangle &= \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |jm+1\rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-1\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} J_y |jm\rangle &= -i \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m+1)} |jm+1\rangle \\ &\quad + i \frac{1}{2} \sqrt{j(j+1) - m(m-1)} |jm-1\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

これらの式の右辺には 2 種類の関数が現れており、しかもそれらは演算子が作用した元の関

¹ あるいは、ladder operator, raising operator, creation operator(生成演算子)とも呼ばれる。

² あるいは、shift operator, lowering operator, destruction operator(消滅演算子)とも呼ばれる。

³ J_+, J_- と表記するが、 j の値ではなく m の値を増減させることに注意する。

数とは異なる射影量子数をもつ固有関数になっていることから、 $|jm\rangle$ が J_x と J_y の固有関数ではないことは明らかである。右辺に1種類の関数が現れるように、(8) + i (9)および(8) - i (9)を計算してみたいくなる気持ちは理解してもらえないのではないだろうか。まず、(8) + i (9)からは、

$$J_+|jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m+1)}|jm+1\rangle \quad (10)$$

一方、(8) - i (9)からは、

$$J_-|jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m-1)}|jm-1\rangle \quad (11)$$

が得られる。これら2つの式をまとめたものが式(3)であり、固有方程式にはなっていないが、式(8), (9)よりもすっきりと見通しがよい形になっている。ここでは、そもそもなぜ J_+ , J_- というような(一見複雑な)演算子を考えるのかということ意識的に説明したが、式(3)右辺の係数部分は、本来、 \mathbf{J}^2 , J_z , J_{\pm} 間の交換関係

$$[\mathbf{J}^2, J_{\pm}] = 0 \quad (12)$$

$$[J_z, J_{\pm}] = \pm J_{\pm} \quad (13)$$

から導かれるものである。(式(12), (13)の交換関係は、演算子の定義に従って式(6), (7)を使いながら丁寧に式を展開すれば証明することができる。)

以下では、式(3)右辺の係数部分の導出過程を示す。まず、式(12)より $\mathbf{J}^2 J_{\pm} = J_{\pm} \mathbf{J}^2$ であるから次式が成り立つ。

$$\mathbf{J}^2 J_{\pm}|jm\rangle = J_{\pm} \mathbf{J}^2|jm\rangle = j(j+1)J_{\pm}|jm\rangle \quad (14)$$

また、式(13)より $J_z J_{\pm} = J_{\pm} J_z \pm J_{\pm}$ であるから次式が成立する。

$$J_z J_{\pm}|jm\rangle = (J_{\pm} J_z \pm J_{\pm})|jm\rangle = J_{\pm}(J_z \pm 1)|jm\rangle = (m \pm 1)J_{\pm}|jm\rangle \quad (15)$$

式(14), (15)は、 $J_{\pm}|jm\rangle$ という関数が演算子 \mathbf{J}^2 に対しては固有値 $j(j+1)$ をもち、 J_z に対しては固有値 $m \pm 1$ をもつ固有関数となっていることを意味している。つまり、 $|jm\rangle$ に J_{\pm} を作用させて得られる関数は、同時に \mathbf{J}^2 と J_z の固有関数になっているのである。こうして J_{\pm} を $|jm\rangle$ に作用した結果 $|jm \pm 1\rangle$ に相当する関数が得られることがわかるが、ただちに $J_{\pm}|jm\rangle = |jm \pm 1\rangle$ とすることはできない。式(14)と式(15)の $J_{\pm}|jm\rangle$ の部分に $|jm \pm 1\rangle$ を定数倍したものを代入しても式は満足されるから、

$$J_{\pm}|jm\rangle = C_{\pm}|jm \pm 1\rangle \quad (16)$$

とした上で係数 C_{\pm} を決める必要がある。そこで、式(16)の両辺の複素共役をとり¹,

$$\langle jm | J_{\pm}^{\dagger} = \langle jm \pm 1 | C_{\pm}^* \quad (17)$$

を得る(添字の†は Hermite(エルミート)共役を意味し、*は複素共役を意味する)。 J_{\pm}^{\dagger} は、

$$J_{\pm}^{\dagger} = (J_x \pm iJ_y)^{\dagger} = J_x^{\dagger} \mp iJ_y^{\dagger} = J_x \mp iJ_y = J_{\mp} \quad (18)$$

と変形できる。ここで、 J_x と J_y がそれぞれ Hermite 演算子であること ($J_x^{\dagger} = J_x$ および $J_y^{\dagger} = J_y$) を利用した。式(17), (18)より

$$\langle jm | J_{\mp} = \langle jm \pm 1 | C_{\pm}^* \quad (19)$$

と書けるから、式(16)と(19)から、

$$\langle jm | J_{\mp} J_{\pm} | jm \rangle = \langle jm \pm 1 | C_{\pm}^* C_{\pm} | jm \pm 1 \rangle = |C_{\pm}|^2 \quad (20)$$

が得られる。演算子 $J_{\mp} J_{\pm}$ は

$$\begin{aligned} J_{\mp} J_{\pm} &= (J_x \mp iJ_y)(J_x \pm iJ_y) = J_x^2 \pm iJ_x J_y \mp iJ_y J_x + J_y^2 \\ &= J_x^2 + J_y^2 \pm i(J_x J_y - J_y J_x) \\ &= J_x^2 + J_y^2 \pm i[J_x, J_y] \\ &= J_x^2 + J_y^2 \pm i \cdot iJ_z \quad (\because [J_x, J_y] = iJ_z) \\ &= J_x^2 + J_y^2 \mp J_z \\ &= (J_x^2 + J_y^2 + J_z^2) - J_z^2 \mp J_z \\ &= \mathbf{J}^2 - J_z(J_z \pm 1) \end{aligned} \quad (21)$$

と表せるから、式(20)より、

$$\begin{aligned} |C_{\pm}|^2 &= \langle jm | \mathbf{J}^2 - J_z(J_z \pm 1) | jm \rangle \\ &= j(j+1) - m(m \pm 1) \end{aligned} \quad (22)$$

つまり、

¹ 複素共役をとることの記号論理的な解説は、A. Messiah(小出昭一郎、田村二郎 訳)「量子力学」(東京図書、1971) 第1巻、第7章IIに詳しい。原著は A. Messiah, *Mécanique Quantique* (Dunod, Paris, 1959)。

$$|C_{\pm}| = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (23)$$

または,

$$|C_{\pm}| = \sqrt{(j \mp m)(j \pm m + 1)} \quad (24)$$

である。さらに, 式(23)から得られる

$$C_{\pm} = e^{i\delta} \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (25)$$

に対して位相 δ を決定する必要があるが, 習慣に合わせて $e^{i\delta} = 1$ とおくと¹,

$$C_{\pm} = \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \quad (26)$$

となる。これで, 式(3)右辺の係数の素性が理解できたであろう。

§2 Coupled representation と uncoupled representation

いよいよ 2 つの角運動量のカップリング(結合)を考えることにしよう。結合前も結合後も角運動量であることに変わりはないが, 結合前の部品と結合後の完成品とをきちんと区別しておく必要がある。このセクションの標題にある **uncoupled representation** は結合前の(部品としての)角運動量固有関数を意味し, **coupled representation** は結合後の(完成品としての)角運動量固有関数を意味している。群論的な表現をすれば, **uncoupled representation** は直積表現, **coupled representation** は既約表現ということになる²。角運動量はベクトルであるから, その合成は $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ で表されるが, この和は代数和とは違い, 合成の結果得られる \mathbf{J} は 1 つとは限らない。つまり, 次式

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, \dots, |j_1 - j_2| + 1, |j_1 - j_2| \quad (27)$$

で表される個数の合成ベクトルが形成されることになる(いわゆる, ベクトル和の **triangle condition**)。ここでは, 結合される 2 つの角運動量に同じ文字 \mathbf{J} を用いたが, 結合される角運動量は必ずしも同じ種類の角運動量である必要はない。たとえば, スピン-軌道相互作用を考慮する場合($\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \neq 0$)³, \mathbf{L} と \mathbf{S} から $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が形成されるが, このような場合には, $j_1 = L, j_2 = S$ として考えればよい。

¹ この位相のとり方は, 「Condon-Shortley の位相条件」と呼ばれ, C_{\pm} を実数にとることを意味する。位相をどのようにとっても固有関数の物理的な意味(固有関数が表している現象)は変わらない。

² **Uncoupled representation** を **unperturbed function** と呼び, **coupled representation** を **perturbed function** と呼ぶこともある。

³ これを, **Russell-Saunders** カップリングあるいは **L-S** カップリングと呼ぶ。

合成ベクトル 1 つにつき $2j + 1$ 縮重しているから、結合後にできあがる状態の総数は

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) \quad (28)$$

となる。結合前の状態総数は $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ であり、結合前と結合後で状態の数は同じであるから、

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} (2j+1) = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (29)$$

が成立する。現在の目的は、結合後の(式(28)で表される個数の)状態 1 つ 1 つを結合前の $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 個の状態を用いて表すことである。1 つの j に含まれている $2j + 1$ 個の成分は \mathbf{J} の z 成分の大きさ m により区別されるから、合成後の 1 つの j, m の組に対応する固有関数を $|jm\rangle$ と書くことにする ($|j_1 j_2 jm\rangle$ や $|(j_1 j_2) jm\rangle$ のように表記している成書もあるが、文字が多いと混乱しやすいので、必要最小限の情報を示すことにして、以下では $|jm\rangle$ 表記を採用する)。これが **coupled representation** である。一方、結合前の状態は、 \mathbf{J}_1 について j_1 とその z 成分が m_1 の大きさをもつ状態を、結合後と同様の表記により $|j_1 m_1\rangle$ と書き、 \mathbf{J}_2 についても j_2 と m_2 の 1 組に対応する状態を $|j_2 m_2\rangle$ と書く。結合前の 2 つの $\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2$ に対応する 1 つの固有関数は、それらの積 $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ で表される。これが **uncoupled representation** であるが、以下では $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle$ を $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ と書く。

Coupled representation に対する各種演算子の作用結果は式(1)~(3)で示したものと同じである。一方、**Uncoupled representation** に対する演算子は、 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ であることに対応して、たとえば、 $J_z = J_{1z} + J_{2z}$, $J_{\pm} = J_{1\pm} + J_{2\pm}$ という形になる。ここで、 J_{1z} や $J_{1\pm}$ が $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ に作用するとき、 $|j_1 m_1\rangle$ の部分にしか作用しないこと、および、 J_{2z} や $J_{2\pm}$ は $|j_2 m_2\rangle$ 部分にしか作用しないことに注意する(言い換えると、 $[\mathbf{J}_1, \mathbf{J}_2] = 0$)。従って、

$$\begin{aligned} J_z |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= (J_{1z} + J_{2z}) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\ &= m_1 |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle + m_2 |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\ &= (m_1 + m_2) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \end{aligned} \quad (30)$$

および、

$$\begin{aligned} J_{\pm} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle &= (J_{1\pm} + J_{2\pm}) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\ &= \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 \pm 1)} |j_1 m_1 \pm 1, j_2 m_2\rangle \\ &\quad + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 \pm 1)} |j_1 m_1, j_2 m_2 \pm 1\rangle \end{aligned} \quad (31)$$

となる。

§3 Clebsch-Gordan 係数

3.1 Clebsch-Gordan 係数の式表現

1 つの coupled representation を uncoupled representation(の線形結合)で表すと,

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \quad (32)$$

と書ける。右辺の係数 $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$ が Clebsch-Gordan 係数¹と呼ばれるものである。この係数は、vector coupling 係数(ベクトル結合係数), vector addition 係数(ベクトル加え係数), Wigner 係数などとも呼ばれる。また、表記方法にもいろいろあり、 $C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m)$ の他に,

$$C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) = \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle = \langle jm | j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \quad (33)$$

という書き方も多用される。第 2, 第 3 式のようなブラケット表示は、単に記号の問題ではなく、次のように考えれば意味を理解しやすい。式(32)に(左から) $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 |$ を掛けると,

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle &= \sum_{m'_1, m'_2} C(j_1 j_2 j; m'_1 m'_2 m) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_1 m'_1, j_2 m'_2 \rangle \\ &= \sum_{m'_1, m'_2} C(j_1 j_2 j; m'_1 m'_2 m) \langle j_1 m_1 | j_1 m'_1 \rangle \langle j_2 m_2 | j_2 m'_2 \rangle \\ &= \sum_{m'_1, m'_2} C(j_1 j_2 j; m'_1 m'_2 m) \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \\ &= C(j_1 j_2 j; m_1 m_2 m) \end{aligned} \quad (34)$$

となり式(33)の形で書けることがわかる。以下ではブラケット表示を用いる。式(32)をブラケット表示すれば,

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \quad (35)$$

となる。

<参考> 以下の小文字の記述が難解と判断される場合は読み飛ばしてよいが、Clebsch-Gordan 係数自身の規格直交性は重要な性質である。

式(33)の第 2, 第 3 式の背景にある物理的な意味を理解することは重要である。式(35)は、基底 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ が張る $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)$ 次元の uncoupled representation の(ベクトル)空間の要素と、固有関数群が張る同次元の coupled representation の(ベクトル)空間を結びつける Unitary(ユニタリー)変換を表しており、その変換行列の要素が Clebsch-Gordan 係数であることを示している。Clebsch-Gordan 係数は、本来、複素数であるが、

¹ 19 世紀のドイツの数学者 R. F. A. Clebsch と P. A. Gordan による双 1 次形式の変換理論を、E. P. Wigner が角運動量系の量子論に応用したのでこの呼び名がある。

習慣として実数になるように位相をとるので(式(26)), 対応する Unitary 行列は直交行列になる。Unitary 行列も直交行列も, 異なる行同士あるいは列同士の内積は 0 であり, 1 つの行自身あるいは列自身の内積は 1 となることが, 固有関数の規格直交性を保証しているのである。また, Unitary 変換は双方向変換であるから, coupled representation を uncoupled representation の線形結合で表すこともできれば, 逆に, uncoupled representation を coupled representation の線形結合で表すこともできる。この逆向きの変換に対応する変換行列は逆行列で与えられ, Unitary 行列 A の逆行列 A^{-1} はその行列自身の転置複素共役行列¹であり ($A^{-1} = {}^tA^* \equiv A^\dagger$), 直交行列の場合は単に転置行列($A^{-1} = {}^tA$)である(式(33)の第 2, 第 3 式の等号は, まさにこの直交行列の性質を表している)。当然ながら, 逆行列 A^{-1} も Unitary 行列である。

Clebsch-Gordan 係数の規格直交性として(Unitary 行列の成分であることから自然に出てくることであるが), 次式が成立する。

$$\sum_{m_1, m_2} \langle jm | j_1 m_1, j_2 m_2 \rangle \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \quad (36)$$

$$\sum_{j, m} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle \langle jm | j_1 m'_1, j_2 m'_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \quad (37)$$

次に, 式(35)の両辺に J_z を作用させた場合を考える。式(2)と式(30)を利用して,

$$(\text{左辺}) \rightarrow J_z |jm\rangle = m |jm\rangle \quad (38)$$

$$\begin{aligned} (\text{右辺}) \rightarrow J_z \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\ = \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \end{aligned} \quad (39)$$

が得られ, 式(38)の $|jm\rangle$ に式(35)を代入したものは式(39)の右辺と等しいから,

$$\begin{aligned} \sum_{m'_1, m'_2} m \langle j_1 m'_1, j_2 m'_2 | jm \rangle |j_1 m'_1, j_2 m'_2\rangle \\ = \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \end{aligned} \quad (40)$$

両辺の同じ基底関数の項($m'_1 = m_1, m'_2 = m_2$)についてまとめると,

$$\sum_{m_1, m_2} (m - m_1 - m_2) \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = 0 \quad (41)$$

¹ 転置複素共役をとることを Hermite 共役あるいは随伴と呼び, 転置複素共役行列を随伴行列と呼ぶこともある。
 tA は行列 A の行と列を入れ替えた転置行列, A^* は行列 A の複素共役行列である。

となる。 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ 全体が基底関数, つまり 1 次独立であるから, 式(41)が成立するためにはすべての係数が 0 でなければならない。

$$(m - m_1 - m_2)\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle = 0 \quad (42)$$

これより, $m \neq m_1 + m_2$ の場合は必ず $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle = 0$ であることがわかる。言い換えると, 式(35)の係数のうち 0 でないものは,

$$m = m_1 + m_2 \quad (43)$$

を満足するものだけである¹。

さて, いよいよ Clebsch-Gordan 係数のあらわな形(数式表現)を得ることにしよう²。まず, 式(35)の左辺に昇降演算子 J_{\pm} を作用させると,

$$J_{\pm} |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)} |jm\pm 1\rangle \quad (44)$$

となり(式(3)), 式(44)の $|jm\pm 1\rangle$ を式(35)の形で書くと,

$$|jm\pm 1\rangle = \sum_{m'_1, m'_2} \langle j_1 m'_1, j_2 m'_2 | jm\pm 1 \rangle |j_1 m'_1, j_2 m'_2\rangle \quad (45)$$

となる。式(45)を式(44)に代入して,

$$J_{\pm} |jm\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)} \sum_{m'_1, m'_2} \langle j_1 m'_1, j_2 m'_2 | jm\pm 1 \rangle |j_1 m'_1, j_2 m'_2\rangle \quad (46)$$

が得られる。式(43)の条件より, 右辺の係数のうち, $m'_1 + m'_2 = m\pm 1$ を満たすものだけが 0 ではない。一方, 式(35)の右辺に昇降演算子 $J_{\pm} = J_{1\pm} + J_{2\pm}$ を作用させると,

$$\begin{aligned} & (J_{1\pm} + J_{2\pm}) \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2} \left[\sqrt{j_1(j_1+1) - m_1(m_1\pm 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1 \pm 1, j_2 m_2\rangle \right. \\ & \quad \left. + \sqrt{j_2(j_2+1) - m_2(m_2\pm 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1, j_2 m_2 \pm 1\rangle \right] \end{aligned} \quad (47)$$

となる。式(46)と式(47)の右辺同士が等しいので, 対応する関数項 $|j_1 m'_1, j_2 m'_2\rangle$ を選ぶと, 式(47)右辺第 1 項では, $m_1 \pm 1 = m'_1$ および $m_2 = m'_2$, つまり $(m_1, m_2) = (m'_1 \mp 1, m'_2)$ が対応し, 式(47)右辺第 2 項では, $m_1 = m'_1$ および $m_2 \pm 1 = m'_2$, つまり $(m_1, m_2) =$

¹ 一見単純な関係式であるが, coupled representation と uncoupled representation をつなぐ非常に重要な式である。

² Clebsch-Gordan 係数のあらわな形(数式表現)に興味がない場合は, ここ以降を読み飛ばして 3.2 に進んでよい。

$(m'_1, m'_2 \mp 1)$ が対応する。これらを書き下すと,

$$\begin{aligned}
& \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle j_1 m'_1, j_2 m'_2 | jm \pm 1 \rangle | j_1 m'_1, j_2 m'_2 \rangle \\
&= \sqrt{j_1(j_1+1) - (m'_1 \mp 1)m'_1} \langle j_1 m'_1 \mp 1, j_2 m'_2 | jm \rangle | j_1 m'_1, j_2 m'_2 \rangle \\
& \quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - (m'_2 \mp 1)m'_2} \langle j_1 m'_1, j_2 m'_2 \mp 1 | jm \rangle | j_1 m'_1, j_2 m'_2 \rangle
\end{aligned} \tag{48}$$

が成立し, m_1, m_2 に付いている記号(')を取り除いて表記しても意味は同じであるから, 係数部分だけを抜き出して

$$\begin{aligned}
& \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \pm 1 \rangle \\
&= \sqrt{j_1(j_1+1) - (m_1 \mp 1)m_1} \langle j_1 m_1 \mp 1, j_2 m_2 | jm \rangle \\
& \quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - (m_2 \mp 1)m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 \mp 1 | jm \rangle
\end{aligned} \tag{49}$$

を得る。これが, Clebsch-Gordan 係数を計算するための基本漸化式である。ここで, 複号の上符号に注目して $m = j$ とおくと, 左辺の根号内が 0 となるから,

$$\begin{aligned}
0 &= \sqrt{j_1(j_1+1) - (m_1 - 1)m_1} \langle j_1 m_1 - 1, j_2 m_2 | jj \rangle \\
& \quad + \sqrt{j_2(j_2+1) - (m_2 - 1)m_2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 - 1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{50}$$

つまり,

$$\begin{aligned}
0 &= \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \langle j_1 m_1 - 1, j_2 m_2 | jj \rangle \\
& \quad + \sqrt{(j_2 + m_2)(j_2 - m_2 + 1)} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 - 1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{51}$$

となる。ここで, $j = m_1 + m_2 - 1$ つまり $m_2 = j - m_1 + 1$ であるから,

$$\begin{aligned}
0 &= \sqrt{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \langle j_1 m_1 - 1, j_2 j - m_1 + 1 | jj \rangle \\
& \quad + \sqrt{(j_2 + j - m_1 + 1)(j_2 - j + m_1)} \langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{52}$$

すなわち

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 m_1 - 1, j_2 j - m_1 + 1 | jj \rangle \\
&= \left[\frac{(j_2 + j - m_1 + 1)(j_2 - j + m_1)}{(j_1 + m_1)(j_1 - m_1 + 1)} \right]^{1/2} \langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{53}$$

が得られる。次に, m_1 を $m_1 + 1$ に置き換えると,

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | jj \rangle \\
&= - \left[\frac{(j_2 + j - m_1)(j_2 - j + m_1 + 1)}{(j_1 + m_1 + 1)(j_1 - m_1)} \right]^{1/2} \langle j_1 m_1 + 1, j_2 j - m_1 - 1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{54}$$

さらに m_1 を 1 だけ増加させると,

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 m_1 + 1, j_2 j - m_1 - 1 | jj \rangle \\
&= - \left[\frac{(j_2 + j - m_1 - 1)(j_2 - j + m_1 + 2)}{(j_1 + m_1 + 2)(j_1 - m_1 - 1)} \right]^{1/2} \langle j_1 m_1 + 2, j_2 j - m_1 - 2 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{55}$$

これを繰り返して式(53)の m_1 が $j_1 - 1$ になると,

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_1 - 2, j_2 j - j_1 + 2 | jj \rangle \\
&= - \left[\frac{(j_2 + j - j_1 + 2)(j_2 - j + j_1 - 1)}{(2j_1 - 1)2} \right]^{1/2} \langle j_1 j_1 - 1, j_2 j - j_1 + 1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{56}$$

最後に(式(53)の m_1 を j_1 とすると),

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_1 - 1, j_2 j - j_1 + 1 | jj \rangle \\
&= - \left[\frac{(j_2 + j - j_1 + 1)(j_2 - j + j_1)}{2j_1} \right]^{1/2} \langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{57}$$

が得られる。式(54)から式(57)までの $j_1 - m_1$ 本の式の辺々を掛け合わせると、ほとんどの Clebsch-Gordan 係数が消去されて次の形になる。

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | jj \rangle \\
&= (-1)^{j_1 - m_1} \left[\frac{(j_2 + j - m_1)!(j_1 + j_2 - j)!(j_1 + m_1)!}{(2j_1)!(-j_1 + j_2 + j)!(j_2 - j + m_1)!(j_1 - m_1)!} \right]^{1/2} \langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | jj \rangle
\end{aligned} \tag{58}$$

上式は複雑に見えるが、式(54)から式(57)までの積をとる際に根号内に現れる多くの項の積を階乗で表せば容易に導くことができる。Clebsch-Gordan 係数の規格直交性(式(36)または式(37))から、式(58)の左辺について、

$$\sum_{m_1} |\langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | jj \rangle|^2 = 1 \tag{59}$$

となるから、式(58)の右辺に関して

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | j j \rangle^2 \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \frac{(j_2 + j - m_1)!(j_1 + j_2 - j)!(j_1 + m_1)!}{(2j_1)!(-j_1 + j_2 + j)!(j_2 - j + m_1)!(j_1 - m_1)!} \\
& = \langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | j j \rangle^2 \frac{(j_1 + j_2 - j)!}{(2j_1)!(-j_1 + j_2 + j)!} \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \frac{(j_2 + j - m_1)!(j_1 + m_1)!}{(j_2 - j + m_1)!(j_1 - m_1)!} = 1
\end{aligned} \tag{60}$$

が成立する。ここで、数学公式(Racah の式)

$$\sum_{s=-c}^{+d} \frac{(a+s)!(b-s)!}{(c+s)!(d-s)!} = \frac{(a+b+1)!(a-c)!(b-d)!}{(c+d)!(a+b-c-d+1)!} \tag{61}$$

を利用して、 $a = j_1, b = j_2 + j, c = j_2 - j, d = j_1, s = m_1$ とおけば、式(60)の和の部分

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \frac{(j_2 + j - m_1)!(j_1 + m_1)!}{(j_2 - j + m_1)!(j_1 - m_1)!} = \frac{(j_1 + j_2 + j + 1)!(-j_1 + j_2 + j)!(j_1 - j_2 + j)!}{(2j + 1)!(j_1 + j_2 - j)!} \tag{62}$$

と変形することができるから、式(60)より

$$\langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | j j \rangle^2 = \left[\frac{(2j_1)!(2j + 1)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!(j_1 - j_2 + j)!} \right] \tag{63}$$

が得られる。通常の位相のとり方に従って(言い換えると、 $m = j = j_1 + j_2$ のとき+1 という実数になるように位相をとる),

$$\langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | j j \rangle = \left[\frac{(2j_1)!(2j + 1)!}{(j_1 + j_2 + j + 1)!(j_1 - j_2 + j)!} \right]^{1/2} \tag{64}$$

が得られる。これで(やっつと)、 $m = j$ かつ $m_1 = j_1$ の Clebsch-Gordan 係数を定めることができた。次に、式(64)の $\langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | j j \rangle$ を式(57)に代入すれば、 $\langle j_1 j_1 - 1, j_2 j - j_1 + 1 | j j \rangle$ が得られる。同様に、 $\langle j_1 j_1 - 1, j_2 j - j_1 + 1 | j j \rangle$ から式(56)によって $\langle j_1 j_1 - 2, j_2 j - j_1 + 2 | j j \rangle$ が得られる。これを順次繰り返せば、 $m = j$ をもつ $\langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | j j \rangle$ をすべて決定することが可能となる。こうして、 m_1 の可能な値($m_1 = -j, -j+1, \dots, j-1, j$ に対する $\langle j_1 m_1 + 1, j_2 j - m_1 - 1 | j j \rangle$ および $\langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | j j \rangle$ が得られれば、これらを式(49, 下符号)の右辺にある Clebsch-Gordan 係数部分に代入して、 $m = j - 1$ をもつ係数 $\langle j_1 m_1, j_2 j - m_1 | j j - 1 \rangle$ を決定することができる。 m の値を変えて順次計算すれば、すべての Clebsch-Gordan 係数が得られる。Clebsch-Gordan 係数をあらわな関数形で書き表すと次式になる。

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j m \rangle \\
&= \delta(m_1 + m_2, m) \left[\frac{(2j+1)(j_1+j_2-j)!(j_1-j_2+j)!(-j_1+j_2+j)!}{(j_1+j_2+j+1)!} \right]^{1/2} \\
&\times [(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)]^{1/2} \\
&\times \sum_z (-1)^z \frac{1}{z!(j_1+j_2-j-z)!(j_1-m_1-z)!(j_2+m_2-z)!(j-j_2+m_1+z)!(j-j_1-m_2+z)!}
\end{aligned} \tag{65}$$

ただし、 z は整数であり、 z についての和は、階乗をとる数が負にならない範囲でとる。式(65)は1942年に Racah¹が群論的な方法によらないで導出したものである。Clebsch-Gordan係数のあらわな式を最初に導出したのは Wigner²で、彼は1931年に群論的な方法で導出した。Waerden³は1932年に類似ながら少し異なる方法で導出した。その他の導出法としては、Majumdar⁴, Schwinger⁵, Sharp⁶らによるものがある。

Clebsch-Gordan 係数の間には、

$$\begin{aligned}
\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle &= (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_1 - m_1, j_2 - m_2 | j_3 - m_3 \rangle \\
&= (-1)^{j_1+j_2-j_3} \langle j_2 m_2, j_1 m_1 | j_3 m_3 \rangle
\end{aligned} \tag{66}$$

のような多くのいわゆる対称関係がある。このような Clebsch-Gordan 係数同士の関係や係数自身をすっきりと記述するために欠かせないものとして、「Wigner 3- j symbol」がある。これは、Wigner が1940年に導入したもので⁷, Clebsch-Gordan 係数と次のように結ばれる。

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \equiv (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-1/2} \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle \tag{67}$$

または、

¹ G. Racah, *Phys. Rev.*, **62**, 438 (1942).

² E. P. Wigner, *Group Theory* (Academic Press, New York, 1959). 原本は E. P. Wigner, *Gruppentheorie* (Frederick Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1931).

³ B. L. van der Waerden, *Der Gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 1932).

⁴ S. D. Majumdar, *Progr. Theor. Phys.*, **20**, 798 (1958).

⁵ J. Schwinger, *On Angular Momentum* (USAEC Report NYO-3071, 1952) reprinted in *Quantum Theory of Angular Momentum*, ed. by L. C. Biedenharn and H. van Dam (Academic Press, New York, 1965).

⁶ R. T. Sharp, *Am. J. Phys.*, **28**, 116 (1960).

⁷ 1940年の時点では未出版。正式出版は、E. P. Wigner, *On the matrices which reduce the Kronecker products of representation of Simple Reducible groups*, ed. by L. C. Biedenharn and H. van Dam, *Quantum Theory of Angular Momentum* (Academic Press, New York, 1965).

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle = (-1)^{j_1 - j_2 + m_3} (2j_3 + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (68)$$

先に紹介した Zare や Edmonds の本にも、3-*j* symbol の性質や計算方法が詳しく論じられているが、本 monograph の目的からはずれるので、これ以上立ち入ることはせず、以降では Clebsch-Gordan 係数の具体的な値と役割を見ていくことにする。

2 つの角運動量 j_1, j_2 のカップリング(結合)の結果生じる 1 つの j のうち z 成分(射影量子数)が m である固有関数 $|jm\rangle$ を uncoupled representation $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ の線形結合で表そうとするとき、式(65)を使うのは面倒であるから、表 1 に示すような Clebsch-Gordan 係数の表を利用するとよい¹。

表 1. j_1 と $j_2 = 1/2$ の coupling に関する Clebsch-Gordan 係数

	$m_2 = 1/2$	$m_2 = -1/2$
$j = j_1 + 1/2$	$\left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2}$
$j = j_1 - 1/2$	$-\left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2}$	$\left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2}$

3.2 Clebsch-Gordan 係数の具体例

§0 で述べた 2 電子スピン系を再び考えてみよう。2 つのスピンをこれまで用いてきた記号で表すと、 $j_1 = 1/2$, $j_2 = 1/2$ となる。ベクトル和の triangle condition により、この 2 つのスピン角運動量が結合してできあがる全角運動量子数 j は $j = 1, 0$ である。 $j = 1$ に対しては $m = 1, 0, -1$ を、 $j = 0$ に対しては $m = 0$ をとることができる。これら 4 つは coupled representation であり、 $|jm\rangle$ 表記をすると、

$$|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle \quad (69)$$

となる。一方、それぞれのスピンの m_1 および m_2 が $1/2$ (これを通常, α と書く) または $-1/2$ (これを通常, β と書く) である場合に対応して 4 つの uncoupled representation があり、 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ 表記をすると、

¹ たとえば、R. N. Zare, *Angular Momentum* (John Wiley & Sons, New York, 1988) の Table 2.4 や A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1957) の Table 5.2 など。数表の情報は、L. C. Biedenharn and J. D. Louck, *Angular Momentum in Quantum Physics* (Addison-Wesley, Reading, 1981) にまとめられている。

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (70)$$

となる。これら4つは、多くの成書で目にする $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ に対応している。ここでの問題は、式(69)のそれぞれの関数を式(70)の4つの関数を用いてどう表すかということである。

たとえば、Clebsch-Gordan係数の表1には、 $j_2 = 1/2$ 、つまり

$$\left\langle j_1 m_1, \frac{1}{2} m_2 \middle| jm \right\rangle$$

に対する式が与えられている。いまは j_1 も $1/2$ であるから、

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1, \frac{1}{2} m_2 \middle| jm \right\rangle \quad (71)$$

と書け、 j は $j = j_1 + 1/2 = 1$ 、 $j = j_1 - 1/2 = 0$ の2つの値をとる(それぞれ、表1の第2行と第3行に対応)。まず、 $|jm\rangle = |11\rangle$ については、 $j = 1$ であるから表1の第2行($j = j_1 + 1/2$)に対応する。 $m_2 = 1/2$ のときには、 $m = m_1 + m_2$ より $m_1 = 1/2$ である。 $m_2 = -1/2$ のときには、 m_1 の最大値が $1/2$ であるため、 $m = 1$ を実現することができない($j_1 = 1/2$ であるから、 m_1 は $3/2$ をとることができない)。従って、表の第2行第2列の係数のみが必要である。具体的に計算すると、

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \middle| 11 \right\rangle = \left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 + 1 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{2} \right)^{1/2} = 1 \quad (72)$$

試しに、(0になるとわかっているが)第2行第3列の値を計算してみると、

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 11 \right\rangle = \left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 - 1 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{0}{2} \right)^{1/2} = 0 \quad (73)$$

となり、いかなる(可能な) m_1 に対しても0になることがわかる。従って、

$$|11\rangle = \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \middle| 11 \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad (74)$$

つまり、

$$|11\rangle = \alpha\alpha \quad (75)$$

となる。

次に、 $|jm\rangle = |10\rangle$ について考える。この場合も $j = 1$ であるから、表1の第2行が対象となるが、 $(m_1, m_2) = (-1/2, 1/2)$ と $(m_1, m_2) = (1/2, -1/2)$ 両方の寄与があるから、表1の第2行の第2列と第3列の両方を計算する必要がある。

$$\left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| 10 \right\rangle = \left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 + 0 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (76)$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 10 \right\rangle = \left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 - 0 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (77)$$

従って,

$$\begin{aligned} |10\rangle &= \left\langle \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 10 \right\rangle \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| 10 \right\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta + \frac{1}{\sqrt{2}} \beta\alpha \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta + \beta\alpha) \end{aligned} \quad (78)$$

となる。 $|jm\rangle = |1-1\rangle$ に関しては、表 1 の第 2 行第 3 列のみが関係し、

$$\left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 1-1 \right\rangle = \left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 + 1 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{2} \right)^{1/2} = 1 \quad (79)$$

従って,

$$|1-1\rangle = \left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 1-1 \right\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle = \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (80)$$

つまり,

$$|1-1\rangle = \beta\beta \quad (81)$$

となる。以上 3 つの関数の j はすべて 1 であり triplet(3 重項)を形成している。

最後に、 $j = 0$ をもつ $|00\rangle$ については、表 1 の第 3 行($j = j_1 - 1/2$)が関係し、 $(m_1, m_2) = (-1/2, 1/2)$ と $(m_1, m_2) = (1/2, -1/2)$ の寄与があるから、それぞれを計算して、

$$\left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \middle| 00 \right\rangle = - \left[\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = - \left[\frac{1/2 - 0 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = - \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} = - \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (82)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 00 \right\rangle = \left[\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1} \right]^{1/2} = \left[\frac{1/2 + 0 + 1/2}{2(1/2) + 1} \right]^{1/2} = \left(\frac{1}{2} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (83)$$

従って,

$$\begin{aligned} |00\rangle &= \left\langle \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \middle| 00 \right\rangle \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle + \left\langle \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \middle| 00 \right\rangle \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha\beta - \frac{1}{\sqrt{2}} \beta\alpha \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha\beta - \beta\alpha) \end{aligned} \quad (84)$$

となる。これが **singlet**($j = 0$)である。以上のことから、多くの本で述べられている 2 電子スピンの固有関数をその直積表現の線形結合で形成する際の係数が **Clebsch-Gordan** 係数であることが理解できたであろう。

§4 Step-down operator(下降演算子)による固有関数の決定¹

4.1 2電子系のスピン関数

§3では、Clebsch-Gordan 係数の表を利用して uncoupled representation から coupled representation を形成したが、別のやり方として step-down (または step-up) operator を用いる方法がある。Step-down operator や step-up operator は式(3)で見たように、作用した関数の射影量子数を 1 だけ減少させたり増加させたりする“機能”をもっている。これを利用して、たとえば、 $|jj\rangle$ に J_- を作用させれば、(係数は付くとしても) $|jj-1\rangle$ を作ることができるはずであり、さらに $|jj-1\rangle$ に J_- を作用させると $|jj-2\rangle$ が得られるはずである。これを順次行えば、すべての可能な m について $|jm\rangle$ を決めることが可能になる。(当然ながら、 $|j-j\rangle$ から始めてもよく、その場合は step-up operator で m を順次増加させていけばよい。)以下ではまず、2 電子スピン系に対して適用する。

3.2 で見たように、2 電子スピン系の coupled representation(既約表現) $|jm\rangle$ は、

$$|11\rangle, |10\rangle, |1-1\rangle, |00\rangle \quad (85)$$

である。また、uncoupled representation(直積表現) $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ は、

¹ Step-up operator や step-down operator を利用することは、N. M. Gray and L. A. Mills が *Phys. Rev.*, **38**, 248 (1931)で提案した。

$$\left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle, \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (86)$$

であり, これらは, $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ と書かれることが多い(m の値は, $\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta$ の順に $1, 0, 0, -1$ である)。Coupled representation でも uncoupled representation でも, $m = 1, -1$ はそれぞれ 1 回しか現れていないが, $m = 0$ は 2 回現れている。従って, 次のように考えることができる。4 つの uncoupled representation のうち, $m = 1, -1$ に対応する $\alpha\alpha$ と $\beta\beta$ は, ($m = m_1 + m_2$ でなければならないから) coupled representation と次のように 1 対 1 に対応している。

$$|11\rangle = \alpha\alpha \equiv \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad |1-1\rangle = \beta\beta \equiv \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (87)$$

つまり, uncoupled representation がそのまま結合後の固有関数となっている。一方, uncoupled representation の中に 2 個存在する $m = 0$ の関数 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ はどのように coupled representation の $|10\rangle$ と $|00\rangle$ に対応させればよいであろうか。この対応を考える前に, そもそも関数 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ が, それぞれ単独でスピン角運動量演算子 \mathbf{S} の固有関数になっているのかどうかをチェックすることにする。ここでは, 演算子として \mathbf{S}^2 を考える。いま, $\mathbf{J} \equiv \mathbf{S}$ とすると, \mathbf{J}^2 は式(21)より,

$$\mathbf{J}^2 = J_{\mp} J_{\pm} + J_z (J_z \pm 1) \quad (88)$$

と表すことができ, 符号別に記せば,

$$\mathbf{J}^2 = J_+ J_- + J_z^2 - J_z \quad (89)$$

または,

$$\mathbf{J}^2 = J_- J_+ + J_z^2 + J_z \quad (90)$$

と書ける。そこで, \mathbf{J}^2 (式(89)) を関数 $\alpha\beta$ に作用させてみる(以下では, 必要に応じて $\alpha\beta$ を $|\alpha\beta\rangle$ と書く)。

$$\mathbf{J}^2 |\alpha\beta\rangle = (J_+ J_- + J_z^2 - J_z) |\alpha\beta\rangle \quad (91)$$

において,

$$J_- |\alpha\beta\rangle = (J_{1-} + J_{2-}) |\alpha\beta\rangle = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} - 1 \right)} |\beta\beta\rangle = |\beta\beta\rangle \quad (92)$$

であるから,

$$\begin{aligned}
J_+ J_- |\alpha\beta\rangle &= J_+ |\beta\beta\rangle = (J_{1+} + J_{2+}) |\beta\beta\rangle \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)} |\alpha\beta\rangle + \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) + \frac{1}{2}\left(-\frac{1}{2}+1\right)} |\beta\alpha\rangle \\
&= |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{93}$$

となる。また、

$$J_z |\alpha\beta\rangle = (J_{1z} + J_{2z}) |\alpha\beta\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\beta\rangle - \frac{1}{2} |\alpha\beta\rangle = 0 \tag{94}$$

であるから、

$$J_z^2 |\alpha\beta\rangle = 0 \tag{95}$$

これらをまとめて、

$$\mathbf{J}^2 |\alpha\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \tag{96}$$

が得られるから、関数 $\alpha\beta$ は演算子 $\mathbf{J}^2 (= \mathbf{S}^2)$ の固有関数になっていない。もう1つの関数 $\beta\alpha$ に \mathbf{J}^2 を作用させても同じ結果となり、関数 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ はそのままでは **coupled representation** を表す固有関数になっていないことがわかる。単独で固有関数になれないとすれば、 $\alpha\beta$ と $\beta\alpha$ を組み合わせて¹、**coupled representation** の $m = 0$ の関数 ($|10\rangle$ と $|00\rangle$) を作る必要がある (つまり、 $\alpha\beta, \beta\alpha$ は、 $|10\rangle, |00\rangle$ を作るための“材料” (基底関数) である)。以下では、下降演算子を用いる方法により、 $|10\rangle$ と $|00\rangle$ を $\alpha\beta, \beta\alpha$ の線形結合で表す方法を示す。

まず、 $|11\rangle$ を与える式(87)の左辺に下降演算子 J_- を作用させると、式(3)より

$$J_- |11\rangle = \sqrt{1(1+1) - 1(1-1)} |10\rangle = \sqrt{2} |10\rangle \tag{97}$$

となる。一方、式(87)の $|11\rangle$ を与える式の右辺に J_- つまり $J_{1-} + J_{2-}$ を作用させると(式(31)を思い出して)、

$$\begin{aligned}
(J_{1-} + J_{2-}) \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle &= \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)} \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \\
&\quad + \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}+1\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2}-1\right)} \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle
\end{aligned} \tag{98}$$

¹ 根拠を示さないまま、「和と差をとって線形結合すると…」と解説しているテキストもあるが、なぜ和と差が適当であるかを理解することが大切である。

$$\begin{aligned}
&= \left| \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle + \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right\rangle \\
&= \beta\alpha + \alpha\beta
\end{aligned}$$

となる。これと式(97)が等しいから、

$$\sqrt{2}|10\rangle = \beta\alpha + \alpha\beta \quad (99)$$

すなわち、

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (100)$$

が得られる。 $|11\rangle$ と $|1-1\rangle$ はすでに得ているから(式(87)), これでは $j = 1$ に含まれる関数はすべて決定したことになる。当然ながら、 $|10\rangle$ の左辺に J_- を作用させても $|1-1\rangle$ が得られるが、そこまでする必要はない。以上、式(87)と式(100)で与えられた3つの関数が triplet のスピン固有関数である。

まだ固有関数形を決定していない関数は $|00\rangle$ であるが、これは、固有関数同士の直交性にもとづいて決定することができる。 $m = 0$ の関数の基底である $\alpha\beta$ ($\equiv |\alpha\beta\rangle$)と $\beta\alpha$ ($\equiv |\beta\alpha\rangle$)の線形結合で $|00\rangle$ が形成されるから、

$$|00\rangle = a|\alpha\beta\rangle + b|\beta\alpha\rangle \quad (101)$$

とおき、すでに得られた $j = 1$ の固有関数との内積をとる。 $|11\rangle$ および $|1-1\rangle$ と $|00\rangle$ の内積は a と b の関係を得ることには使えないが¹、 $|10\rangle$ との内積

$$\begin{aligned}
\langle 10|00\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(a\langle\alpha\beta|\alpha\beta\rangle + b\langle\alpha\beta|\beta\alpha\rangle + a\langle\beta\alpha|\alpha\beta\rangle + b\langle\beta\alpha|\beta\alpha\rangle) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(a + 0 + 0 + b) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}(a + b) = 0
\end{aligned} \quad (102)$$

が $a = -b$ を与え、これと $|00\rangle$ 自身の規格化の式

$$a^2 + b^2 = 1 \quad (103)$$

とから、

$$a = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad b = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (104)$$

が得られる(ここでも、 a と b を実数とする位相を採用した)。従って、

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (105)$$

が得られる(固有関数全体の符号は、位相を反映しているだけであり、物理的な意味を変えるものではないので、式(104)の符号のいずれの組み合わせを用いてもよい)。以上で、4つの coupled representation を uncoupled representation を用いて表すことができた。

4.2 2電子系の軌道関数とスピン関数

ここまでは、一種類の関数(スピン)に目を向けた話であったが、現実には、注目している系(電子配置)に対して軌道関数とスピン関数を同時に考えた²固有関数を構築する必要がある。そこで、以下では具体的に軌道に電子を入れて考えていく。電子配置として sp 、つまり $l_1 = 0$ と $l_2 = 1$ の電子2個の系を考える。

まず、coupled representation を作る。軌道については、

$$L = 1 \quad (106)$$

のみ、スピンについては、

$$S = 1, 0 \quad (107)$$

であるから、 3P と 1P 状態が1つずつあることがわかる。全状態数は、 $3 \times 3 + 1 \times 3 = 12$ 個であり、これらをまとめたものが表2である。なお、ここでは、 \mathbf{L} と \mathbf{S} のカップリングを考慮するわけではないので、coupled representation の表記として、本来、 $|L M_L\rangle|S M_S\rangle$ あるいは $|L M_L, S M_S\rangle$ が適当であるが、これらの表記は uncoupled representation に似ているため混乱する可能性があるので、 $|L, S, M_L, M_S\rangle$ 型の表記を用いることにする(例： $|L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = -1\rangle$)。

最初に、coupled representation を M_L および M_S の値で分類する。先の電子スピンの例では、 m だけによる分類で十分であったが、ここでは軌道とスピンを同時に考えているので、2つの量子数 M_L, M_S により分類する必要がある。表2からわかるように、 $(M_L, M_S) = (1, 1), (1, -1), (0, 1), (0, -1), (-1, 1), (-1, -1)$ の6個、つまり $M_S \neq 0$ の関数は1回しか現れていない。一方、 $(1, 0), (0, 0), (-1, 0)$ の3種類は2回現れている。2電子スピン系の場合と同様に、1回しか現れないものは、uncoupled representation と coupled representation が1対1に対応し、2回(以上)現れるものは、同じ (M_L, M_S) の値をもつ uncoupled representation が線形結合されて coupled representation を形成することになる。

次に、uncoupled representation を作ろう。それぞれの電子の射影量子数は、軌道に関

¹ $|11\rangle$ と $|1-1\rangle$ は a と b の値によらず $|00\rangle$ と直交するので、 a と b の関係式を得ることができない。

² 同時に考えるといても、ここでは、スピン-軌道相互作用($\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ カップリング)を考慮するわけではなく、軌道角運動量 \mathbf{L} とスピン角運動量 \mathbf{S} をそれぞれ独立に扱うことに注意する。言い換えると、 $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S} = 0$ として考えるということである。

表 2. sp 電子配置の coupled representation とその分類

Term	Coupled representation	(M_L, M_S)	※
3P	$\Psi_1 = L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle$	(1, 1)	単独
	$\Psi_2 = L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$	(1, 0)	○
	$\Psi_3 = L=1, S=1, M_L=1, M_S=-1\rangle$	(1, -1)	単独
	$\Psi_4 = L=1, S=1, M_L=0, M_S=1\rangle$	(0, 1)	単独
	$\Psi_5 = L=1, S=1, M_L=0, M_S=0\rangle$	(0, 0)	△
	$\Psi_6 = L=1, S=1, M_L=0, M_S=-1\rangle$	(0, -1)	単独
	$\Psi_7 = L=1, S=1, M_L=-1, M_S=1\rangle$	(-1, 1)	単独
	$\Psi_8 = L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle$	(-1, 0)	□
	$\Psi_9 = L=1, S=1, M_L=-1, M_S=-1\rangle$	(-1, -1)	単独
1P	$\Psi_{10} = L=1, S=0, M_L=1, M_S=0\rangle$	(1, 0)	○
	$\Psi_{11} = L=1, S=0, M_L=0, M_S=0\rangle$	(0, 0)	△
	$\Psi_{12} = L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle$	(-1, 0)	□

※ (M_L, M_S) が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には、同じ (M_L, M_S) をもつ関数に記号(○, △, □)を付けてある。

しては,

$$m_{l_1} = 0, \quad m_{l_2} = 1, 0, -1 \quad (108)$$

スピンに関しては,

$$m_{s_1} = 1/2, -1/2, \quad m_{s_2} = 1/2, -1/2 \quad (109)$$

である。従って、表 3 に示した $(1 \times 3) \times (2 \times 2) = 12$ 個の uncoupled representation がある。表 3 の 12 個の関数のうち、 (M_L, M_S) の値が 1 回しか現れないものは 6 個あり(表中に「単独」と記したもの)、表 2 との対応から、それら 6 個の関数は 3P に含まれる $M_S \neq 0$ の固有関数となっていることがわかる($\Psi_1 = \varphi_1, \Psi_3 = \varphi_2, \Psi_4 = \varphi_3, \Psi_6 = \varphi_4, \Psi_7 = \varphi_5, \Psi_9 = \varphi_6$)。 $M_S = 0$ をもつ 3 個の関数(Ψ_2, Ψ_5, Ψ_8)が得られれば、 3P のすべての関数を決定することができる。なお、uncoupled representation の表記としては、本来、 $|l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}\rangle |s_1 m_{s_1}, s_2 m_{s_2}\rangle$ あるいは $|l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}, s_1 m_{s_1}, s_2 m_{s_2}\rangle$ と書くべきである

表 3. sp 電子配置の uncoupled representation とその分類

Uncoupled representation		(M_L, M_S)	※
$\varphi_1 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{l_2} = 1, m_{s_2} = 1/2\rangle$	$\equiv 0^+ 1^+\rangle$	(1, 1)	単独
$\varphi_2 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, m_{l_2} = 1, m_{s_2} = -1/2\rangle$	$\equiv 0^- 1^-\rangle$	(1, -1)	単独
$\varphi_3 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = 1/2\rangle$	$\equiv 0^+ 0^+\rangle$	(0, 1)	単独
$\varphi_4 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -1/2\rangle$	$\equiv 0^- 0^-\rangle$	(0, -1)	単独
$\varphi_5 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{l_2} = -1, m_{s_2} = 1/2\rangle$	$\equiv 0^+ -1^+\rangle$	(-1, 1)	単独
$\varphi_6 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, m_{l_2} = -1, m_{s_2} = -1/2\rangle$	$\equiv 0^- -1^-\rangle$	(-1, -1)	単独
$\varphi_7 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{l_2} = 1, m_{s_2} = -1/2\rangle$	$\equiv 0^+ 1^-\rangle$	(1, 0)	○
$\varphi_8 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, m_{l_2} = 1, m_{s_2} = 1/2\rangle$	$\equiv 0^- 1^+\rangle$	(1, 0)	○
$\varphi_9 = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = -1/2\rangle$	$\equiv 0^+ 0^-\rangle$	(0, 0)	△
$\varphi_{10} = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, m_{l_2} = 0, m_{s_2} = 1/2\rangle$	$\equiv 0^- 0^+\rangle$	(0, 0)	△
$\varphi_{11} = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = 1/2, m_{l_2} = -1, m_{s_2} = -1/2\rangle$	$\equiv 0^+ -1^-\rangle$	(-1, 0)	□
$\varphi_{12} = m_{l_1} = 0, m_{s_1} = -1/2, m_{l_2} = -1, m_{s_2} = 1/2\rangle$	$\equiv 0^- -1^+\rangle$	(-1, 0)	□

※ (M_L, M_S) が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には、同じ (M_L, M_S) をもつ関数に記号を付けてある。記号(○, △, □)は表 2 に示した記号に対応している。

が、これらは冗長なので、以下では、

$$|m_{l_1}^{m_{s_1}} m_{l_2}^{m_{s_2}}\rangle \quad (m_{s_1}, m_{s_2} \text{ は } 1/2, -1/2 \text{ を } +, - \text{ で表記}) \quad (110)$$

型の表記を用いる(例: $|0^- 1^+\rangle$)。 $l_1 = 0, l_2 = 1, s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$ はすべての関数に共通の固定値なので表記しなくても問題はない。

まず, $\Psi_2 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle$ を得るために, $\Psi_1 = |L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle = |0^+ 1^+\rangle = \varphi_1$ にスピン下降演算子 S_- を作用させる。
 $S_- \Psi_1$ は, $\sqrt{S(S+1) - M_S(M_S - 1)} = \sqrt{2}$ より,

$$\begin{aligned} S_- \Psi_1 &= S_- |L=1, S=1, M_L=1, M_S=1\rangle \\ &= \sqrt{2} |L=1, S=1, M_L=1, M_S=0\rangle = \sqrt{2} \Psi_2 \end{aligned} \quad (111)$$

同時に, $S_- \varphi_1$ は,

$$S_- \varphi_1 = (S_{1-} + S_{2-}) |0^+ 1^+\rangle = |0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \quad (112)$$

従って,

$$\Psi_2 = |L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \right] \quad (113)$$

となる。次に $\Psi_5 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle$ を得るには 2 つの方法がある。1 つは $\Psi_4 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 1\rangle$ に スピン 下降演算子 S_- を作用させる方法であり, もう 1 つは, いま得られた式(113)の $\Psi_2 = |L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0\rangle$ に 軌道 下降演算子 L_- を作用させる方法である。ここでは念のために, いずれの方法でも同じ関数 Ψ_5 が得られることを示すことにする。

まず, $\Psi_4 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 1\rangle = |0^+ 0^+\rangle = \varphi_3$ にスピン下降演算子 S_- を作用させると,

$$\begin{aligned} S_- \Psi_4 &= S_- |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 1\rangle \\ &= \sqrt{2} |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \sqrt{2} \Psi_5 \end{aligned} \quad (114)$$

および

$$S_- \varphi_3 = (S_{1-} + S_{2-}) |0^+ 0^+\rangle = |0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle \quad (115)$$

従って,

$$\Psi_5 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle \right] \quad (116)$$

となる。

一方, 式(113)の $\Psi_2 = |L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})(|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle) = (1/\sqrt{2})(\varphi_8 + \varphi_7)$ に軌道下降演算子 L_- を作用させると,

$$\begin{aligned} L_- \Psi_2 &= L_- |L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0\rangle \\ &= \sqrt{2} |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \sqrt{2} \Psi_5 \end{aligned} \quad (117)$$

および

$$\begin{aligned} L_- \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_8 + \varphi_7) &= (L_{1-} + L_{2-}) \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \right] \\ &= |0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle \end{aligned} \quad (118)$$

従って,

$$\Psi_5 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle \right] \quad (119)$$

となり，確かに，式(116)とまったく同じものが得られている。表 2 に示した 3P の 9 個の関数のうちすでに 8 個を得たから，未決定の 1 個は $\Psi_8 = |L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 0\rangle$ である。 Ψ_8 は， $\Psi_7 = |L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 1\rangle$ にスピン下降演算子を作用させるか， $\Psi_5 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle$ に軌道下降演算子を作用させれば得られるが，同じ結果になるはずなので，ここでは前者だけを示す。 $\Psi_7 = \varphi_5$ であるから，

$$\begin{aligned} S_- \Psi_7 &= S_- |L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 1\rangle \\ &= \sqrt{2} |L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 0\rangle = \sqrt{2} \Psi_8 \end{aligned} \quad (120)$$

および

$$S_- \varphi_5 = (S_{1-} + S_{2-}) |0^+ - 1^+\rangle = |0^- - 1^+\rangle + |0^+ - 1^-\rangle \quad (121)$$

従って，

$$\Psi_8 = |L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- - 1^+\rangle + |0^+ - 1^-\rangle \right] \quad (122)$$

となる。以上で， 3P に含まれる 9 個の固有関数を得ることができた。

次は， 1P の固有関数 3 個である。これらの関数を得るには，すでに得た 3P の関数群との直交性を用いればよい。同じ (M_L, M_S) をもつ 2 個の関数同士は直交するから，まず， $(M_L, M_S) = (1, 0)$ の組について， 1P の

$$\Psi_{10} = |L = 1, S = 0, M_L = 1, M_S = 0\rangle \quad (123)$$

と 3P 中の $(M_L, M_S) = (1, 0)$ である Ψ_2 (式(113))

$$\Psi_2 = |L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \right] \quad (124)$$

の直交性を利用する。 Ψ_{10} を

$$\Psi_{10} = a |0^- 1^+\rangle + b |0^+ 1^-\rangle \quad (125)$$

とおくと， Ψ_2 と Ψ_{10} の直交関係 $\langle \Psi_2 | \Psi_{10} \rangle = 0$ から $a = -b$ となり，規格化条件 ($a^2 + b^2 = 1$) と合わせて

$$\Psi_{10} = |L = 1, S = 0, M_L = 1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 1^+\rangle - |0^+ 1^-\rangle \right] \quad (126)$$

が得られる。次に、 1P の $(M_L, M_S) = (0, 0)$ 、つまり

$$\Psi_{11} = |L = 1, S = 0, M_L = 0, M_S = 0\rangle \quad (127)$$

の場合は、 3P の $(M_L, M_S) = (0, 0)$ である Ψ_5 (式(119))

$$\Psi_5 = |L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^-0^+\rangle + |0^+0^-\rangle \right] \quad (128)$$

との直交性を利用して、

$$\Psi_{11} = |L = 1, S = 0, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^-0^+\rangle - |0^+0^-\rangle \right] \quad (129)$$

となる。さらに、 $\Psi_{12} = |L = 1, S = 0, M_L = -1, M_S = 0\rangle$ についても同様に、 Ψ_8 (式(122))

$$\Psi_8 = |L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- -1^+\rangle + |0^+ -1^-\rangle \right] \quad (130)$$

との直交性から、

$$\Psi_{12} = |L = 1, S = 0, M_L = -1, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- -1^+\rangle - |0^+ -1^-\rangle \right] \quad (131)$$

が得られる。以上 12 個の固有関数をまとめたものが表 4 である。このように、スピンと軌道に関するそれぞれの下降演算子を用いることで、順次系統的に固有関数表現を得ることができる。

このようにして得られた関数は電子配置 sp により生じる電子状態を表す固有関数であるから、電子(Fermi 粒子)の交換に関して反対称化(逆符号になる)されていなければならない。そこで、 $\Psi_1 = \phi_1 = |0^+1^+\rangle$ の軌道と電子の番号(名称)を明示して $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ と書き(ここで、電子 1 の軌道 $m_{l_1} = 0$ を ϕ_a 、スピン $m_{s_1} = 1/2$ を α 、電子 2 の軌道 $m_{l_2} = 1$ を ϕ_b 、スピン $m_{s_2} = 1/2$ を α と記す)、電子 1 と 2 を交換すると、 $\phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)$ となる。これは交換前の $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ に負号を付けた形ではないから、 $\Psi_1 = |0^+1^+\rangle$ が正しい固有関数ではないと考えるのは誤りである。このような不都合が生じたのは、本来区別できない電子に番号を付けて、あたかも区別できるように扱ってしまったことが原因である。言い換えると、単純に、 $|0^+1^+\rangle$ を $\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2)$ で置き換えるのは誤りであり、電子が区別できないことを考慮して電子 1 と 2 を入れ替えた配置 $\phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)$ もはじめから同じ重みで寄与するように関数を作らなければならない。2 つの関数を同じ重みで重ね合わせる方法はいろいろありうるが、正しい組み合わせを自動的に与えてくれるのが Slater 行列式である¹。つまり、

¹ 組み合わせる関数の数が 3 つ以上の場合でも問題は生じない。

表 4. sp 電子配置の固有関数

Term	固有関数
3P	$\Psi_1 = L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 1\rangle = 0^+ 1^+\rangle$
	$\Psi_2 = L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})\left[0^- 1^+\rangle + 0^+ 1^-\rangle\right]$
	$\Psi_3 = L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = -1\rangle = 0^- 1^-\rangle$
	$\Psi_4 = L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 1\rangle = 0^+ 0^+\rangle$
	$\Psi_5 = L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})\left[0^- 0^+\rangle + 0^+ 0^-\rangle\right]$
	$\Psi_6 = L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = -1\rangle = 0^- 0^-\rangle$
	$\Psi_7 = L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 1\rangle = 0^+ -1^+\rangle$
	$\Psi_8 = L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})\left[0^- -1^+\rangle + 0^+ -1^-\rangle\right]$
	$\Psi_9 = L = 1, S = 1, M_L = -1, M_S = -1\rangle = 0^- -1^-\rangle$
1P	$\Psi_{10} = L = 1, S = 0, M_L = 1, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})\left[0^- 1^+\rangle - 0^+ 1^-\rangle\right]$
	$\Psi_{11} = L = 1, S = 0, M_L = 0, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})\left[0^- 0^+\rangle - 0^+ 0^-\rangle\right]$
	$\Psi_{12} = L = 1, S = 0, M_L = -1, M_S = 0\rangle = (1/\sqrt{2})\left[0^- -1^+\rangle - 0^+ -1^-\rangle\right]$

$$\Psi_1 = |0^+ 1^+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \phi_a(1)\alpha(1) & \phi_b(1)\alpha(1) \\ \phi_a(2)\alpha(2) & \phi_b(2)\alpha(2) \end{vmatrix} \quad (132)$$

と表せば、右辺の展開から

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\alpha(1)\phi_b(2)\alpha(2) - \phi_b(1)\alpha(1)\phi_a(2)\alpha(2)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_b(1)\phi_a(2)]\alpha(1)\alpha(2) \end{aligned} \quad (133)$$

が得られ、この関数の電子 1 と 2 を入れ替えると、

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(2)\phi_b(1) - \phi_b(2)\phi_a(1)]\alpha(2)\alpha(1) \\ & = -\frac{1}{\sqrt{2}}[\phi_a(1)\phi_b(2) - \phi_a(2)\phi_b(1)]\alpha(1)\alpha(2) = -\Psi_1 \end{aligned} \tag{134}$$

となるから、確かに反対称化されていることがわかる。従って、表 3 に書かれている 12 個の関数はそれぞれ 1 つの Slater 行列式に対応しているのである。

§5 射影演算子(projection operator)による固有関数の決定

5.1 射影演算子

§4 では下降演算子を用いて coupled representation を uncoupled representation の線形結合で表す手順を示したが、まったく別の方法として射影演算子(projection operator)を用いる方法がある¹。射影演算子は 1955 年に Löwdin²が導入したもので、uncoupled representation に作用させるだけで、希望する coupled representation の固有関数が得られるという(恐ろしく)便利がいいものである³。この演算子は、群論(対称性)を応用して分子軌道を組み上げる際に、1 つの基底(たとえば原子軌道)に作用させる演算子⁴と同様の働きをもつものである(Unitary 変換で結ばれる関数群同士の関係という意味で本質的に同じものである)。Coupled representation が uncoupled representation の線形結合で表された段階で Clebsch-Gordan 係数が得られていることになるから、射影演算子を用いれば Racah や Wigner の(複雑な)式を用いることなく、Clebsch-Gordan 係数を知ることができる方法である。

演算子 \mathbf{A} に対する i 番目の固有値 ω_i をもつ固有関数を得るための射影演算子は次式で与えられる。

$$P_i = \prod_{j \neq i} \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \right) \tag{135}$$

ここで、 j は、注目している固有値(ω_i)とは異なる固有値(ω_j)を指定する番号であり、積は i 以外のすべての j についてとる。 \mathbf{A} が演算子 \mathbf{J}^2 のときは、 $\omega_k = j_k(j_k + 1)$ であるから、 \mathbf{A}

¹ 射影演算子を用いる固有関数の形成に関する完璧な解説が、J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure* (McGraw-Hill, New York, 1960) 第 20, 21 章に記されている。

² P.-O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1509 (1955)。

³ しかも、計算手順がシンプルで、直交性を利用する代数計算が不要という素晴らしい方法であるが、解説を記している日本語のテキストは少ない。

⁴ 中崎昌雄「分子の対称と群論」(東京化学同人, 1973)では“Van Vleck の generating machine”, F. A. Cotton (中原勝儼 訳)「群論の化学への応用」(丸善, 1980)(原著は、F. A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory*, 2nd ed. (John Wiley and Sons, New York, 1971))では、“対称性適応線形結合(Symmetry Adapted Linear Combination; SALC)”という名称で呼ばれている。

の k 番目の固有値をもつ固有関数を得るための射影演算子は

$$P_k = \prod_{l \neq k} \left[\frac{\mathbf{J}^2 - j_l(j_l + 1)}{j_k(j_k + 1) - j_l(j_l + 1)} \right] \quad (136)$$

となる。ここで、 $\mathbf{J} = \mathbf{L}$ (軌道角運動量)であれば、 j_k を L_k に置き換えた演算子 P_k を $M_{L_k} = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots$ を満たす基底関数 $|l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2}, \dots\rangle$ に作用させれば、 $L = L_k$ をもつ固有関数 $|L_k M_{L_k}\rangle$ が得られる。また、 $\mathbf{J} = \mathbf{S}$ (スピン角運動量)であれば、演算子 P_k の j_k を S_k に置き換えて $M_{S_k} = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots$ を満たす $|s_1 m_{s_1}, s_2 m_{s_2}, \dots\rangle$ に作用させれば、 $S = S_k$ をもつ固有関数 $|S_k M_{S_k}\rangle$ が得られるのである。また、スピンと軌道を同時に考慮した固有関数 $|L_k M_{L_k} S_k M_{S_k}\rangle$ を得るには (1D や 3P という固有関数の意味であり、スピン-軌道相互作用を考慮するという意味ではない)、それぞれの演算子部分に分けて、 $L = L_k$ と $S = S_k$ に対する固有関数を得るための演算子として

$$P_{L=L_k, S=S_k} = \prod_{l \neq k} \left[\frac{\mathbf{L}^2 - L_l(L_l + 1)}{L_k(L_k + 1) - L_l(L_l + 1)} \right] \prod_{n \neq k} \left[\frac{\mathbf{S}^2 - S_n(S_n + 1)}{S_k(S_k + 1) - S_n(S_n + 1)} \right] \quad (137)$$

を $M_{L_k} = m_{l_1} + m_{l_2} + \dots$ および $M_{S_k} = m_{s_1} + m_{s_2} + \dots$ を満たす $|l_1 m_{l_1} s_1 m_{s_1}, l_2 m_{l_2} s_2 m_{s_2}, \dots\rangle$ に作用させればよい。さらにスピン-軌道相互作用を考慮して全角運動量 $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ が $j = j_k$ をもつ固有関数を得るための演算子は、

$$P_k = \prod_{l \neq k} \left[\frac{(\mathbf{L} + \mathbf{S})^2 - j_l(j_l + 1)}{j_k(j_k + 1) - j_l(j_l + 1)} \right] \quad (138)$$

という形になる。式(138)は、2つのベクトル \mathbf{L} と \mathbf{S} の合成を行うことを意味しており、この演算子により、異種の角運動量の結合に対する Clebsch-Gordan 係数を決定することができる。

5.2 2電子系のスピン関数

ここでは、射影演算子が固有関数を形成するためになぜ有効であるのかという原理はさておき¹(原理は§6で解説する)、まず、4.1で扱った2電子スピン系に対して、射影演算子を適用して固有関数を得る過程を眺め、その威力を体験してみることにしよう。

すでに示したように、2電子スピン系の coupled representation としての j は 1 および 0 であり、 $j = 1$ に対しては $m = 1, 0, -1$ 、 $j = 0$ に対しては $m = 0$ の合計4つの関数 ($|11\rangle$, $|10\rangle$, $|1-1\rangle$, $|00\rangle$) がある。一方、uncoupled representation には $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$, $\beta\beta$ の4つがある。これらも m で分類することができて、 $m = 1, 0, 0, -1$ となっている。このとき、1つしか

¹ 原理よりもテクニックを優先することは厳禁であるが、まず使ってみて“動作”と“機能”を体験すると、原理の理解が容易になることもある。

発生しない m (つまり $m = 1, -1$)は coupled representation と coupled representation が 1 対 1 に対応しているから、射影演算子を利用する必要はない(射影演算子を作用させても、結局、同じ関数が得られる)。従って、

$$|11\rangle = \alpha\alpha \equiv \left| \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right\rangle \quad \text{および} \quad |1-1\rangle = \beta\beta \equiv \left| \frac{1}{2} -\frac{1}{2}, \frac{1}{2} -\frac{1}{2} \right\rangle \quad (139)$$

である。一方、 $m = 0$ には 2 つの関数($\alpha\beta$ と $\beta\alpha$)が含まれている。これらの関数に射影演算子を作用させて、 $|10\rangle$ および $|00\rangle$ が得られることを確認してみよう。

まず、 $j = 1$ に対する射影演算子を作る。 \mathbf{J}^2 の固有値を与える j は 1 と 0 の 2 つだけなので、式(136)で $j_k = 1, j_l = 0$ とおいて、

$$P_{j=1} = \frac{\mathbf{J}^2 - 0(0+1)}{1(1+1) - 0(0+1)} = \frac{\mathbf{J}^2}{2} \quad (140)$$

を得る。§6 で述べるように、射影演算子の分母の因子は無視して進めてよいから(得られた関数を最後に規格化すればよい)、 $P_{j=1} = \mathbf{J}^2$ として計算しても構わない。従って、 $P_{j=1}|\alpha\beta\rangle = \mathbf{J}^2|\alpha\beta\rangle$ となる。 $\mathbf{J}^2|\alpha\beta\rangle$ はすでに式(96)で得ており、

$$P_{j=1}|\alpha\beta\rangle = \mathbf{J}^2|\alpha\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \quad (141)$$

であるから、これを規格化して

$$|10\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (142)$$

が得られる。

4.1 では、 $|00\rangle$ を得るために規格直交性を利用したが、ここではひきつづき射影演算子を利用する。 $j = 0$ を得るための射影演算子は式(136)に $j_k = 0, j_l = 1$ を代入した

$$P_{j=0} = \frac{\mathbf{J}^2 - 1(1+1)}{0(0+1) - 1(1+1)} = \frac{\mathbf{J}^2 - 2}{-2} \quad (143)$$

であるが、ここでも分母を無視して $P_{j=0} = \mathbf{J}^2 - 2$ としてよい。これを $m = 0$ のメンバーの 1 つである $\alpha\beta$ に作用させてみる。すでに $\mathbf{J}^2|\alpha\beta\rangle$ の結果は得られているから(式(96))、これから $2\alpha\beta$ を差し引いて、

$$P_{j=0}|\alpha\beta\rangle = |\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle - 2|\alpha\beta\rangle = -|\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\rangle \quad (144)$$

となる。これを規格化して、

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\alpha\beta + \beta\alpha) \quad (145)$$

が得られる。固有関数全体の符号(位相)は変えても構わないので、

$$|00\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha) \quad (146)$$

と書いてもよい。このように、射影演算子を用いると **uncoupled representation** の基底から **coupled representation** の固有関数を簡単に得ることができるのである。

5.3 3電子系のスピン関数

射影演算子の別の利点は、3つ以上の角運動量の場合でもその結合の結果を容易に得ることができることである。以下では、3電子スピン系に対して射影演算子を適用してみる。 $j_1 = j_2 = j_3 = 1/2$ であるから、3電子スピン系の **coupled representation** は $j = 3/2, 1/2, 1/2$ をとる(まず、 \mathbf{J}_1 と \mathbf{J}_2 を合成し、その結果に \mathbf{J}_3 を合成すればよい)。 m で分類するためにそれぞれの j がとりうる m を書き出すと、 $(3/2, 1/2, -1/2, -3/2)$, $(1/2, -1/2)$, $(1/2, -1/2)$ となり、これをまとめたものが表5である。表5において1回しか現れない m は、 $m = 3/2$ と $-3/2$ であり、 $m = 1/2$ と $-1/2$ はそれぞれ 3回ずつ現れていることがわかる。一方、**uncoupled representation** を $m (= m_1 + m_2 + m_3)$ の値で分類すると、

$$\begin{aligned} m = 3/2: & \quad \alpha\alpha\alpha \\ m = 1/2: & \quad \alpha\alpha\beta, \alpha\beta\alpha, \beta\alpha\alpha \\ m = -1/2: & \quad \alpha\beta\beta, \beta\alpha\beta, \beta\beta\alpha \\ m = -3/2: & \quad \beta\beta\beta \end{aligned} \quad (147)$$

表 5. 3電子スピン系の **coupled representation** とその分類

j	Coupled representation	m	※
$j = 3/2$	$\Psi_1 = j = 3/2, m = 3/2\rangle \equiv 3/2, 3/2\rangle$	3/2	単独
	$\Psi_2 = j = 3/2, m = 1/2\rangle \equiv 3/2, 1/2\rangle$	1/2	○
	$\Psi_3 = j = 3/2, m = -1/2\rangle \equiv 3/2, -1/2\rangle$	-1/2	△
	$\Psi_4 = j = 3/2, m = -3/2\rangle \equiv 3/2, -3/2\rangle$	-3/2	単独
$j = 1/2$	$\Psi_5 = j = 1/2, m = 1/2\rangle_1 \equiv 1/2, 1/2\rangle_1$	1/2	○
	$\Psi_6 = j = 1/2, m = -1/2\rangle_1 \equiv 1/2, -1/2\rangle_1$	-1/2	△
$j = 1/2$	$\Psi_7 = j = 1/2, m = 1/2\rangle_2 \equiv 1/2, 1/2\rangle_2$	1/2	○
	$\Psi_8 = j = 1/2, m = -1/2\rangle_2 \equiv 1/2, -1/2\rangle_2$	-1/2	△

※ m が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には、同じ m をもつ関数に記号(○, △)を付けてある。

となり、これをまとめたものが表 6 である。予想通り、 $m = 3/2$ と $m = -3/2$ が 1 個ずつ現れており、それぞれがそのまま固有関数になっているので、わざわざ射影演算子を利用する必要はない。従って、

$$\Psi_1 = |3/2 \ 3/2\rangle = \varphi_1 = \alpha\alpha\alpha \quad \text{および} \quad \Psi_4 = |3/2 \ -3/2\rangle = \varphi_8 = \beta\beta\beta \quad (148)$$

となる。次に、複数(3 個)のメンバーからなる $m = 1/2$ の固有関数について考えることにする。 $m = 1/2$ をもつ 3 つの関数($\varphi_2 = \alpha\alpha\beta$, $\varphi_3 = \alpha\beta\alpha$, $\varphi_4 = \beta\alpha\alpha$)は、3 つの coupled representation

$$\Psi_2 = |3/2 \ 1/2\rangle, \quad \Psi_5 = |1/2 \ 1/2\rangle_1, \quad \Psi_7 = |1/2 \ 1/2\rangle_2 \quad (149)$$

を構成するメンバー(基底)となりうる(表 6 の $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_4$ 以外の関数は m の値が異なるので基底にはなりえない)。式(149)のうち $j = 3/2$ をもつ $\Psi_2 = |3/2 \ 1/2\rangle$ の関数形を与える射影演算子は、式(136)に $j_l = 1/2$ を代入して

$$P_{j=3/2} = \mathbf{J}^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) = \mathbf{J}^2 - \frac{3}{4} \quad (150)$$

となる(ここでは、最初から式(136)の分母を無視した)。この演算子を $m = 1/2$ のメンバーの 1 つである $\varphi_2 = \alpha\alpha\beta$ に作用させるが、そのためにはまず、

$$\mathbf{J}^2 \varphi_2 = \mathbf{J}^2 |\alpha\alpha\beta\rangle = (J_+ J_- + J_z^2 - J_z) |\alpha\alpha\beta\rangle \quad (151)$$

表 6. 3 電子スピン系の uncoupled representation とその分類

Uncoupled representation	m	※
$\varphi_1 = \alpha\alpha\alpha$	3/2	単独
$\varphi_2 = \alpha\alpha\beta$	1/2	○
$\varphi_3 = \alpha\beta\alpha$	1/2	○
$\varphi_4 = \beta\alpha\alpha$	1/2	○
$\varphi_5 = \alpha\beta\beta$	-1/2	△
$\varphi_6 = \beta\alpha\beta$	-1/2	△
$\varphi_7 = \beta\beta\alpha$	-1/2	△
$\varphi_8 = \beta\beta\beta$	-3/2	単独

※ (M_L, M_S) が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には同じ m をもつ関数に記号を付けてある。記号(○, △)は表 5 の記号に対応している。

を計算する必要がある。

$$J_-|\alpha\alpha\beta\rangle = |\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle \quad (152)$$

であるから,

$$\begin{aligned} J_+J_-|\alpha\alpha\beta\rangle &= (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+})(|\beta\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle) \\ &= J_{1+}|\beta\alpha\beta\rangle + J_{2+}|\alpha\beta\beta\rangle + J_{3+}|\beta\alpha\beta\rangle + J_{3+}|\alpha\beta\beta\rangle \\ &= |\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\alpha\beta\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle \\ &= 2|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (153)$$

次に,

$$J_z|\alpha\alpha\beta\rangle = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|\alpha\alpha\beta\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\alpha\beta\rangle \quad (154)$$

および,

$$J_z^2|\alpha\alpha\beta\rangle = \frac{1}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle \quad (155)$$

であるから,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2|\alpha\alpha\beta\rangle &= 2|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + \frac{1}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle - \frac{1}{2}|\alpha\alpha\beta\rangle \\ &= \frac{7}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (156)$$

従って,

$$\begin{aligned} P_{j=3/2}\varphi_2 &= P_{j=3/2}|\alpha\alpha\beta\rangle = \left(\mathbf{J}^2 - \frac{3}{4}\right)|\alpha\alpha\beta\rangle \\ &= \frac{7}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{3}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle \\ &= |\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (157)$$

となり, これを規格化して

$$\Psi_2 = |3/2 \ 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \quad (158)$$

を得る。演算子を作用される関数が $m = 1/2$ の他のメンバー(φ_3 あるいは φ_4)であっても同じ

関数を得られる。

次に、式(149)の3つの関数のうち $j = 1/2$ をもつ固有関数を得るための射影演算子 $P_{j=1/2}$ を作ると(ここでも分母の因子は無視して),

$$P_{j=1/2} = \mathbf{J}^2 - \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2} + 1 \right) = \mathbf{J}^2 - \frac{15}{4} \quad (159)$$

となるから、これを $\varphi_2 = \alpha\alpha\beta$ に作用させる。 \mathbf{J}^2 を $\alpha\alpha\beta$ に作用させた結果はすでに式(156)で得ているから、

$$\begin{aligned} P_{j=1/2}\varphi_2 &= P_{j=1/2}|\alpha\alpha\beta\rangle = \left(\mathbf{J}^2 - \frac{15}{4} \right) |\alpha\alpha\beta\rangle \\ &= \frac{7}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{15}{4}|\alpha\alpha\beta\rangle \\ &= -2|\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (160)$$

これを規格化して、

$$|1/2 \ 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}}(-2\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \quad (161)$$

を得る。現時点では式(149)のうちの $j = 1/2$ をもつ関数が1つ得られただけなので、もう1つの $|1/2 \ 1/2\rangle$ が得られることを期待して、同じ $m = 1/2$ をもつ別の基底である $\varphi_3 = \alpha\beta\alpha$ に $P_{j=1/2}$ を作用させてみることにする。まず、

$$J_-|\alpha\beta\alpha\rangle = |\beta\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle \quad (162)$$

であるから、

$$\begin{aligned} J_+J_-|\alpha\beta\alpha\rangle &= (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+})(|\beta\beta\alpha\rangle + |\alpha\beta\beta\rangle) \\ &= J_{1+}|\beta\beta\alpha\rangle + J_{2+}|\beta\beta\alpha\rangle + J_{2+}|\alpha\beta\beta\rangle + J_{3+}|\alpha\beta\beta\rangle \\ &= |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + |\alpha\alpha\beta\rangle + |\alpha\beta\alpha\rangle \\ &= |\alpha\alpha\beta\rangle + 2|\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (163)$$

次に、

$$J_z|\alpha\beta\alpha\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \right) |\alpha\beta\alpha\rangle = \frac{1}{2} |\alpha\beta\alpha\rangle \quad (164)$$

および、

$$J_z^2 |\alpha\beta\alpha\rangle = \frac{1}{4} |\alpha\beta\alpha\rangle \quad (165)$$

であるから,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |\alpha\beta\alpha\rangle &= |\alpha\alpha\beta\rangle + 2|\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle + \frac{1}{4} |\alpha\beta\alpha\rangle - \frac{1}{2} |\alpha\beta\alpha\rangle \\ &= |\alpha\alpha\beta\rangle + \frac{7}{4} |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (166)$$

従って,

$$\begin{aligned} P_{j=1/2} \Psi_3 &= P_{j=1/2} |\alpha\beta\alpha\rangle = \left(\mathbf{J}^2 - \frac{15}{4} \right) |\alpha\beta\alpha\rangle \\ &= |\alpha\alpha\beta\rangle + \frac{7}{4} |\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle - \frac{15}{4} |\alpha\beta\alpha\rangle \\ &= |\alpha\alpha\beta\rangle - 2|\alpha\beta\alpha\rangle + |\beta\alpha\alpha\rangle \end{aligned} \quad (167)$$

となり, これを規格化すればもう 1 つの $|1/2 \ 1/2\rangle$ が得られる。

$$|1/2 \ 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha\alpha\beta - 2\alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha) \quad (168)$$

ところがこの関数は, 先に得たもう 1 つの関数 $|1/2 \ 1/2\rangle$ (式(161)) と直交しておらず, 固有関数とするには不適當である。そこで, 式(161) と (168) の線形結合(和と差)により新しい関数を作ると¹,

$$\text{式(161)} + \text{式(168)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (-\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + 2\beta\alpha\alpha) \quad (169)$$

$$\text{式(161)} - \text{式(168)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (-3\alpha\alpha\beta + 3\alpha\beta\alpha) \quad (170)$$

となり, 互いに直交する関数が得られる。さらにこれらを規格化して(式(169)はすでに規格化されている),

$$\Psi_5 = |1/2 \ 1/2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (-\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + 2\beta\alpha\alpha) \quad (171)$$

¹ これは, 群論を利用して分子軌道を形成する際に, 1次元の指標 2 つで表されている縮重既約表現(**separably degenerate species**)の指標を用いた場合に施す措置とまったく同じである。F. A. Cotton(中原勝儼 訳)「群論の化学への応用」(丸善, 1980), 第 6 章, 第 3 節参照。

$$\Psi_7 = |1/2 \ 1/2\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha) \quad (172)$$

を得る。 Ψ_5, Ψ_7 ともに、先に決めた同じ $m = 1/2$ をもつ $\Psi_2 = |3/2 \ 1/2\rangle$ (式(158))と無事直交している。これで、 $m = 1/2$ をもつ 3 つの関数(式(149))をすべて決定することができた。

残るは、 $m = -1/2$ をもつ次の 3 つの coupled representation

$$\Psi_3 = |3/2 \ -1/2\rangle, \quad \Psi_6 = |1/2 \ -1/2\rangle_1, \quad \Psi_8 = |1/2 \ -1/2\rangle_2 \quad (173)$$

の決定であるが、これらについては $m = -1/2$ の 3 つの関数(表 6 の $\varphi_5 = \alpha\beta\beta, \varphi_6 = \beta\alpha\beta, \varphi_7 = \beta\beta\alpha$)が基底関数となるはずである。そこで、最初に射影演算子 $P_{j=3/2}$ (式(150))を $\varphi_5 = \alpha\beta\beta$ に作用させる。

$$J_-|\alpha\beta\beta\rangle = |\beta\beta\beta\rangle \quad (174)$$

であるから、

$$\begin{aligned} J_+J_-|\alpha\beta\beta\rangle &= (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+})|\beta\beta\beta\rangle \\ &= |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle \end{aligned} \quad (175)$$

次に、

$$J_z|\alpha\beta\beta\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|\alpha\beta\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\alpha\beta\beta\rangle \quad (176)$$

および、

$$J_z^2|\alpha\beta\beta\rangle = \frac{1}{4}|\alpha\beta\beta\rangle \quad (177)$$

であるから、

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2|\alpha\beta\beta\rangle &= |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle + \frac{1}{4}|\alpha\beta\beta\rangle + \frac{1}{2}|\alpha\beta\beta\rangle \\ &= \frac{7}{4}|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle \end{aligned} \quad (178)$$

従って、

$$\begin{aligned}
P_{j=3/2}\varphi_5 &= P_{j=3/2}|\alpha\beta\beta\rangle = \left(\mathbf{J}^2 - \frac{3}{4}\right)|\alpha\beta\beta\rangle \\
&= \frac{7}{4}|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle - \frac{3}{4}|\alpha\beta\beta\rangle \\
&= |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{179}$$

となり，これを規格化して，

$$\Psi_3 = |3/2 - 1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha) \tag{180}$$

が得られる。 $P_{j=3/2}$ を $m = -1/2$ をもつ別の基底(φ_6 あるいは φ_7)に作用させても同じ結果となる。

次に， $|1/2 - 1/2\rangle$ を得るために，射影演算子 $P_{j=1/2}$ (式(159))を $\varphi_5 = \alpha\beta\beta$ に作用させる。式(178)を利用して，

$$\begin{aligned}
P_{j=1/2}\varphi_5 &= P_{j=1/2}|\alpha\beta\beta\rangle = \left(\mathbf{J}^2 - \frac{15}{4}\right)|\alpha\beta\beta\rangle \\
&= \frac{7}{4}|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle - \frac{15}{4}|\alpha\beta\beta\rangle \\
&= -2|\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{181}$$

が得られる。また，別のメンバー $\varphi_6 = \beta\alpha\beta$ に $P_{j=1/2}$ を作用させると，

$$\begin{aligned}
J_+J_-|\beta\alpha\beta\rangle &= (J_{1+} + J_{2+} + J_{3+})|\beta\beta\beta\rangle \\
&= |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{182}$$

および，

$$\begin{aligned}
J_z|\beta\alpha\beta\rangle &= \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right)|\beta\alpha\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\alpha\beta\rangle \\
J_z^2|\beta\alpha\beta\rangle &= \frac{1}{4}|\beta\alpha\beta\rangle
\end{aligned} \tag{183}$$

より，

$$\begin{aligned}
\mathbf{J}^2|\beta\alpha\beta\rangle &= |\alpha\beta\beta\rangle + |\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle + \frac{1}{4}|\beta\alpha\beta\rangle + \frac{1}{2}|\beta\alpha\beta\rangle \\
&= |\alpha\beta\beta\rangle + \frac{7}{4}|\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{184}$$

従って,

$$\begin{aligned}
P_{j=1/2}\Psi_6 &= P_{j=1/2}|\beta\alpha\beta\rangle = \left(\mathbf{J}^2 - \frac{15}{4}\right)|\beta\alpha\beta\rangle \\
&= |\alpha\beta\beta\rangle + \frac{7}{4}|\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle - \frac{15}{4}|\beta\alpha\beta\rangle \\
&= |\alpha\beta\beta\rangle - 2|\beta\alpha\beta\rangle + |\beta\beta\alpha\rangle
\end{aligned} \tag{185}$$

式(181)と式(185)は直交していないので, $m = 1/2$ のときの扱いと同様に, 2つの関数の線形結合(和と差)をとり,

$$\text{式(181)} + \text{式(185)} = -\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta + 2\beta\beta\alpha \tag{186}$$

$$\text{式(181)} - \text{式(185)} = -3\alpha\beta\beta + 3\beta\alpha\beta \tag{187}$$

それぞれを規格化して

$$\Psi_6 = |1/2 - 1/2\rangle_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(-\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta + 2\beta\beta\alpha) \tag{188}$$

$$\Psi_8 = |1/2 - 1/2\rangle_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta) \tag{189}$$

が得られる。これら2つの関数は, 同じ $m = -1/2$ をもつ $\Psi_3 = |3/2 - 1/2\rangle$ (式(180))と直交しており, $m = -1/2$ をもつ3つの関数すべてが無事互いに直交している。

射影演算子を用いて得られた3電子スピン系の固有関数を表7に示す。 $j = 3/2$ は4重項(quartet)を形成し, 2つの $j = 1/2$ はそれぞれ2重項(doublet)を形成している。ここでの注意点は, $j = 1/2$ の関数群が唯一の組ではないことである。上述の計算過程からわかるように, 射影演算子をどの uncoupled representation に作用させるかによって結果は異なり, 2つの関数の線形結合で固有関数を形成する際にどのように線形結合をとるかに依存して異なる関数の組が得られる。従って, 成書ごとに違う形の固有関数が書かれていても戸惑う必要はない。要は, 演算子 \mathbf{S}^2 , S_z に対して固有値 $S(S+1)$, M_S をもち, 互いに直交する関数群ができあがっていればよいのである。

ところで, 表7の関数群を下降演算子と直交性を用いて得ようとした場合にはどうなるであろうか。まず, 表5の $\Psi_1 = |3/2 3/2\rangle = \phi_1$ からスタートして, 順次下降演算子 J_- を作用させると, $\Psi_2 = |3/2 1/2\rangle$, $\Psi_3 = |3/2 - 1/2\rangle$, $\Psi_4 = |3/2 - 3/2\rangle$ が得られる。次に $|1/2 1/2\rangle$ を決めるには, すでに得られている $\Psi_2 = |3/2 1/2\rangle$ との直交性および自分自身が規格化されていることを利用することになる(m が異なるものは, 係数によらず直交しているので係数の値を決めることには使えない)。 $|1/2 1/2\rangle$ を形成する基底は, $\alpha\alpha\beta$, $\alpha\beta\alpha$, $\beta\alpha\alpha$ であるから, これらの線形結合を作り,

表 7.3 電子スピン系の固有関数

j	固有関数
$j = 3/2$	$\Psi_1 = 3/2\ 3/2\rangle = \alpha\alpha\alpha$
	$\Psi_2 = 3/2\ 1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha + \beta\alpha\alpha)$
	$\Psi_3 = 3/2\ -1/2\rangle = (1/\sqrt{3})(\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta + \beta\beta\alpha)$
	$\Psi_4 = 3/2\ -3/2\rangle = \beta\beta\beta$
$j = 1/2$	$\Psi_5 = 1/2\ 1/2\rangle_1 = (1/\sqrt{6})(-\alpha\alpha\beta - \alpha\beta\alpha + 2\beta\alpha\alpha)$
	$\Psi_6 = 1/2\ -1/2\rangle_1 = (1/\sqrt{6})(-\alpha\beta\beta - \beta\alpha\beta + 2\beta\beta\alpha)$
$j = 1/2$	$\Psi_7 = 1/2\ 1/2\rangle_2 = (1/\sqrt{2})(-\alpha\alpha\beta + \alpha\beta\alpha)$
	$\Psi_8 = 1/2\ -1/2\rangle_2 = (1/\sqrt{2})(-\alpha\beta\beta + \beta\alpha\beta)$

$$|1/2\ 1/2\rangle = a|\alpha\alpha\beta\rangle + b|\alpha\beta\alpha\rangle + c|\beta\alpha\alpha\rangle \quad (190)$$

として、この関数と $\Psi_2 = |3/2\ 1/2\rangle$ との直交性から、

$$\langle 3/2\ 1/2 | 1/2\ 1/2 \rangle = (1/\sqrt{3})(a + b + c) = 0 \quad (191)$$

が得られる。これと規格化条件とを合わせて、

$$\begin{cases} a + b + c = 0 \\ a^2 + b^2 + c^2 = 1 \end{cases} \quad (192)$$

の2式が得られるが、この2式だけでは係数の値を決めることができない。射影演算子を用いる場合には、このような問題は生じない(素晴らしい!)

5.4 2電子系の軌道関数とスピン関数

ここまでは、射影演算子を用いてスピン関数を決定することを行ってきたが、実際の系に適用する際には軌道関数も同時に考慮しなくてはならない場合がある。たとえば、4.2 で扱った sp 電子配置の場合、軌道に関しては $l_1 = 0$, $l_2 = 1$ であるから $L = 1$ であり、スピンに関しては $s_1 = 1/2$, $s_2 = 1/2$ であるから $S = 1, 0$ である。従って、全体として表 2 に示した 3P と 1P の 12 個の固有関数(coupled representation)ができあがる。この系の uncoupled

representation は表 3 に示した 12 個の関数であり, 4.2 では下降演算子を利用して coupled representation を決定した。ここでは, 射影演算子を利用して uncoupled representation から coupled representation を得ることにする。

表 2 でも表 3 でも, (M_L, M_S) による分類を見ると, (M_L, M_S) が 1 個しかないもの(表中に「単独」と表記)と, 同じ (M_L, M_S) が 2 個(以上)現れるもの(表中に○, △, □の記号を付けた)がある。1 個しかないものはそれだけですでに固有関数になっているので, 射影演算子を利用する必要はない。射影演算子が活躍するのは, 同じ (M_L, M_S) に複数の関数が含まれている場合である。どれからスタートしても構わないが, ここではまず, 表 3 のうち $(M_L, M_S) = (0, 0)$ をもつ

$$\varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle \quad \text{および} \quad \varphi_{10} = |0^- 0^+\rangle \quad (193)$$

から始める¹。この 2 つの関数に対して, \mathbf{L} および \mathbf{S} をその固有値で限定する射影演算子を作るのが次の作業である。ただし, L がとりうる値は 1 のみであるから, L を指定するための射影演算子は不要で, \mathbf{S} が 1 か 0 かを指定するための演算子を作るだけでよい。まず, $\mathbf{S} = 1$ の固有関数(表 2 の ³P に含まれる $(M_L, M_S) = (0, 0)$ の関数 Ψ_5)を得るための射影演算子は,

$$P_{\mathbf{S}=1} = \mathbf{S}^2 - 0(0+1) = \mathbf{S}^2 \quad (194)$$

である。一方, $\mathbf{S} = 0$ の固有関数(表 2 の ¹P に含まれる $(M_L, M_S) = (0, 0)$ の関数 Ψ_{11})を得るための射影演算子は,

$$P_{\mathbf{S}=0} = \mathbf{S}^2 - 1(1+1) = \mathbf{S}^2 - 2 \quad (195)$$

となり, これらの演算子を $\varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle$ に作用させる。まず,

$$\mathbf{S}^2 = S_+ S_- + S_z^2 - S_z \quad (196)$$

であるから,

$$S_- \varphi_9 = (S_{1-} + S_{2-}) |0^+ 0^-\rangle = |0^- 0^-\rangle \quad (197)$$

$$S_+ S_- \varphi_9 = (S_{1+} + S_{2+}) |0^- 0^-\rangle = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \quad (198)$$

$$S_z \varphi_9 = (S_{z1} + S_{z2}) |0^+ 0^-\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) |0^+ 0^-\rangle = 0 \quad (199)$$

¹ 実は, 演算子を作用させるのは φ_9 または φ_{10} のいずれか一方だけでよい(ことがあとでわかる)。

$$S_z^2 \varphi_9 = S_z^2 |0^+ 0^-\rangle = 0 \quad (200)$$

従って,

$$\mathbf{S}^2 \varphi_9 = \mathbf{S}^2 |0^+ 0^-\rangle = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \quad (201)$$

となる。つまり,

$$P_{S=1} \varphi_9 = \mathbf{S}^2 \varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \quad (202)$$

が得られる(φ_{10} に作用させても結果は同じ)。これを規格化した

$$|L = 1, S = 1, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \right] \quad (203)$$

は、確かに表 4 の $S = 1(^3P)$ の中の関数 Ψ_5 と同じものである。一方、 $P_{S=0}$ を φ_9 に作用させると,

$$\begin{aligned} P_{S=0} \varphi_9 &= (\mathbf{S}^2 - 2) \varphi_9 = |0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle - 2|0^+ 0^-\rangle \\ &= -|0^+ 0^-\rangle + |0^- 0^+\rangle \end{aligned} \quad (204)$$

であり、これを規格化して

$$|L = 1, S = 0, M_L = 0, M_S = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 0^+\rangle - |0^+ 0^-\rangle \right] \quad (205)$$

を得る。これは表 4 の $S = 0(^1P)$ の中の関数 Ψ_{11} である。

つづいて、 $(M_L, M_S) = (-1, 0)$ の関数について考える。基底関数は、

$$\varphi_{11} = |0^+ -1^-\rangle \quad \text{および} \quad \varphi_{12} = |0^- -1^+\rangle \quad (206)$$

である¹。 φ_{11} に対して射影演算子 $P_{S=1}$ と $P_{S=0}$ を作用させる。

$$S_- \varphi_{11} = (S_{1-} + S_{2-}) |0^+ -1^-\rangle = |0^- -1^-\rangle \quad (207)$$

$$S_+ S_- \varphi_{11} = (S_{1+} + S_{2+}) |0^- -1^-\rangle = |0^+ -1^-\rangle + |0^- -1^+\rangle \quad (208)$$

¹ ここでも、演算子を作用させるのは φ_{11} か φ_{12} いずれか一方だけでよい。

$$S_z \phi_{11} = (S_{z_1} + S_{z_2}) |0^+ - 1^-\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) |0^+ - 1^-\rangle = 0 \quad (209)$$

$$S_z^2 \phi_{11} = S_z^2 |0^+ - 1^-\rangle = 0 \quad (210)$$

従って,

$$P_{S=1} \phi_{11} = \mathbf{S}^2 |0^+ - 1^-\rangle = |0^+ - 1^-\rangle + |0^- - 1^+\rangle \quad (211)$$

となり, これを規格化して得られる

$$|L=1, S=1, M_L=-1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- - 1^+\rangle + |0^+ - 1^-\rangle \right] \quad (212)$$

は表 4 の $S=1(^3P)$ 中の関数 Ψ_8 と同じものである。一方,

$$\begin{aligned} P_{S=0} \phi_{11} &= (\mathbf{S}^2 - 2) |0^+ - 1^-\rangle = |0^+ - 1^-\rangle + |0^- - 1^+\rangle - 2 |0^+ - 1^-\rangle \\ &= -|0^+ - 1^-\rangle + |0^- - 1^+\rangle \end{aligned} \quad (213)$$

であるから, これを規格化して得られる

$$|L=1, S=0, M_L=-1, M_S=0\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- - 1^+\rangle - |0^+ - 1^-\rangle \right] \quad (214)$$

は, 表 4 の $S=0(^1P)$ 中の Ψ_{12} と同じものである。

最後に, $(M_L, M_S) = (1, 0)$ の関数について考える。この組に属しているのは,

$$\phi_7 = |0^+ 1^-\rangle \quad \text{および} \quad \phi_8 = |0^- 1^+\rangle \quad (215)$$

である。

$$S_- \phi_7 = (S_{1-} + S_{2-}) |0^+ 1^-\rangle = |0^- 1^-\rangle \quad (216)$$

$$S_+ S_- \phi_7 = (S_{1+} + S_{2+}) |0^- 1^-\rangle = |0^+ 1^-\rangle + |0^- 1^+\rangle \quad (217)$$

$$S_z \phi_7 = (S_{z_1} + S_{z_2}) |0^+ 1^-\rangle = \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) |0^+ 1^-\rangle = 0 \quad (218)$$

$$S_z^2 \varphi_7 = S_z^2 |0^+ 1^- \rangle = 0 \quad (219)$$

より,

$$P_{S=1} \varphi_7 = \mathbf{S}^2 |0^+ 1^- \rangle = |0^+ 1^- \rangle + |0^- 1^+ \rangle \quad (220)$$

となり, また, $P_{S=0} = \mathbf{S}^2 - 2$ より,

$$\begin{aligned} P_{S=0} \varphi_7 &= (\mathbf{S}^2 - 2) |0^+ 1^- \rangle = |0^+ 1^- \rangle + |0^- 1^+ \rangle - 2 |0^+ 1^- \rangle \\ &= -|0^+ 1^- \rangle + |0^- 1^+ \rangle \end{aligned} \quad (221)$$

が得られる。式(220), (221)を規格化してまとめると,

$$|L = 1, S = 1, M_L = 1, M_S = 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 1^+ \rangle + |0^+ 1^- \rangle \right] \quad (222)$$

$$|L = 1, S = 0, M_L = 1, M_S = 0 \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[|0^- 1^+ \rangle - |0^+ 1^- \rangle \right] \quad (223)$$

となり, それぞれ表 4 の Ψ_2 と Ψ_{10} に対応している。このように, 射影演算子を利用すれば系統的かつ確実に固有関数を得ることができる。

5.5 スピン-軌道相互作用

以前, 式(138)に関連して異なる種類の角運動量の結合について述べたが, 表 4 の関数に対してスピン-軌道相互作用を考慮するとどうなるであろうか。スピン-軌道相互作用を考慮するということは, $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \neq 0$, つまり $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ カップリングを考慮するということである¹。以下では具体的に, 表 4 の 3P に含まれている 9 個の固有関数にスピン-軌道相互作用を考慮してみよう。最初に **coupled representation** を作る。 3P に対してスピン-軌道相互作用を考慮すると, $L = 1, S = 1$ であるから $J = 2, 1, 0$ が得られる。スピン-軌道相互作用を考慮した term 記号は ${}^{2S+1}L_J$ であるから, それぞれの J に対応する状態は ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ と表される。 M_J として, 3P_2 は 2, 1, 0, -1, -2 を, 3P_1 は 1, 0, -1 を, 3P_0 は 0 をとるから, スピン-軌道相互作用を考慮した固有関数が最終的に(5 + 3 + 1 =)9 個できあがることになる。一方, **uncoupled representation** は, (実は)すでに入手済みである。スピンと軌道の相互作用を無

¹ さらに別の表現をすると, 角運動量演算子 \mathbf{L} および \mathbf{S} がスピン-軌道相互作用 $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ を含む系の Hamiltonian と可換ではなくなり, 量子数 M_L, M_S が系(固有関数)を記述するために適した量子数(「よい量子数」(good quantum number))ではなくなる。しかし, L^2, S^2 および $\mathbf{J}(= \mathbf{L} + \mathbf{S})$ は Hamiltonian と可換である。従って, スピン関数と軌道関数が直交しているという前提で得られた固有関数を基底関数として, 量子数 J, M_J, L, S によって表される新しい固有関数系を組み上げるということである。

視して得られた固有関数を基底関数として、スピン-軌道相互作用を考慮した(新しい)固有関数を作ることがこれから行う作業であるから、表 4 に示されている 3P の 9 個の関数が、いまの目的にとっての基底関数であり **uncoupled representation** である。

ここでの角運動量の結合の問題は、 $\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}$, $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$ とおいて合成角運動量演算子 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ の固有関数を決定する問題に置き換えることができるから¹、軌道やスピンという角運動量の種類を意識することなく、2 つの角運動量 $j_1 = 1$, $j_2 = 1$ の結合という一般的な問題として扱えばよい。**Coupled representation** と **uncoupled representation** をまとめて表 8 に示す。 $\mathbf{J}_1 = \mathbf{L}$, $\mathbf{J}_2 = \mathbf{S}$ および $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ とおくから、 $j_1 = L$, $m_1 = M_L$, $j_2 = S$, $m_2 = M_S$, $j = J$, $m = M_J$ となり、 m と m_1 , m_2 の間には $m = m_1 + m_2$, つまり

$$M_J = M_L + M_S \quad (224)$$

が成立する。従って、両方の表現を $m(\equiv M_J)$ で分類した結果、共通の m をもつ表現同士が結ばれることになる。表 8 において 1 回しか現れていない $m = 2$ と -2 は、**uncoupled representation** がそのまま固有関数となるから、

$$\begin{aligned} \Phi_1 = \Psi_1 &= |1\ 1, 1\ 1\rangle = |0^+ 1^+\rangle \\ \Phi_5 = \Psi_9 &= |1\ -1, 1\ -1\rangle = |0^- -1^-\rangle \end{aligned} \quad (225)$$

である。

同じ m をもつ関数が複数ある場合は、その m をもつ **uncoupled representation** に射影演算子を作用させて **coupled representation** を決定すればよい。まず、固有値 $j = 2, 1, 0$ をもつ固有関数を得るための射影演算子を作ると(式(138)の分母を無視して)、

$$P_{j=2} = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2) \quad (226)$$

$$P_{j=1} = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6) \quad (227)$$

$$P_{j=0} = (\mathbf{J}^2 - 2)(\mathbf{J}^2 - 6) \quad (228)$$

となる。表 8 で 2 回現れている $m = 1$ の固有関数 Φ_2 と Φ_6 は、それぞれ $j = 2$ と 1 に属しているから、射影演算子 $P_{j=2}$ と $P_{j=1}$ を Ψ_2 (または Ψ_4) に作用させれば得られるはずである。最

¹ ${}^3P(L = 1, S = 1)$ のスピン-軌道相互作用によって $J = 2, 1, 0$ が生じ、3 つの状態 ${}^3P_2(J = 2, 1, 0, -1, -2)$ の 5 状態、 ${}^3P_1(J = 1, 0, -1)$ の 3 状態、 ${}^3P_0(J = 0)$ の 1 状態が形成されることと、2 個の p 電子(pp 系)の軌道角運動量($l_1 = 1, l_2 = 1$)の結合により $L = 2, 1, 0$ が生じ、3 つの電子状態 $D(M_L = 2, 1, 0, -1, -2)$ の 5 状態、 $P(M_L = 1, 0, -1)$ の 3 状態、 $S(M_L = 0)$ の 1 状態が形成されることは、それぞれの系の基底関数は異なるものの、角運動量の結合という観点では同じことを意味している。

表 8. 角運動量 $j_1 = 1, j_2 = 1$ 系の coupled representation と uncoupled representation の分類

Term (j)	Coupled representation $ jm\rangle$	m	※	Uncoupled representation $ j_1m_1, j_2m_2\rangle$	m	※
3P_2 ($j=2$)	$\Phi_1 = 2\ 2\rangle$	2	単独	$\Psi_1 = 1\ 1, 1\ 1\rangle$	2	単独
	$\Phi_2 = 2\ 1\rangle$	1	○	$\Psi_2 = 1\ 1, 1\ 0\rangle$	1	○
	$\Phi_3 = 2\ 0\rangle$	0	△	$\Psi_3 = 1\ 1, 1\ -1\rangle$	0	△
	$\Phi_4 = 2\ -1\rangle$	-1	□	$\Psi_4 = 1\ 0, 1\ 1\rangle$	1	○
	$\Phi_5 = 2\ -2\rangle$	-2	単独	$\Psi_5 = 1\ 0, 1\ 0\rangle$	0	△
3P_1 ($j=1$)	$\Phi_6 = 1\ 1\rangle$	1	○	$\Psi_6 = 1\ 0, 1\ -1\rangle$	-1	□
	$\Phi_7 = 1\ 0\rangle$	0	△	$\Psi_7 = 1\ -1, 1\ 1\rangle$	0	△
	$\Phi_8 = 1\ -1\rangle$	-1	□	$\Psi_8 = 1\ -1, 1\ 0\rangle$	-1	□
3P_0 ($j=0$)	$\Phi_9 = 0\ 0\rangle$	0	△	$\Psi_9 = 1\ -1, 1\ -1\rangle$	-2	単独

※ m が 1 つだけ(単独)か複数あるかを示す。複数ある場合には、同じ m をもつ関数に記号(○, △, □)を付けてある。

(注) 表 4 の $|L, S, M_L, M_S\rangle$ と、本表(uncouple representation)の $|j_1 = L, m_1 = M_L, j_2 = S, m_2 = M_S\rangle$ は 1 対 1 に対応しており(ただし、量子数の表記順が異なることに注意)、関数記号 Ψ_i に付けた番号 i は、表 4 の対応する関数に一致させてある。

初に、 $\mathbf{J}^2 - 2$ を Ψ_2 に作用させて得られた結果に \mathbf{J}^2 を作用させるという手順で $P_{j=2}\Psi_2 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_2$ の計算を進める。 $\Psi_2 = |1\ 1, 1\ 0\rangle$ に対して、

$$\begin{aligned} J_-|1\ 1, 1\ 0\rangle &= (J_{1-} + J_{2-})|1\ 1, 1\ 0\rangle \\ &= \sqrt{2}(|1\ 0, 1\ 0\rangle + |1\ 1, 1\ -1\rangle) \end{aligned} \quad (229)$$

であるから、

$$\begin{aligned} J_+J_-|1\ 1, 1\ 0\rangle &= J_+\sqrt{2}(|1\ 0, 1\ 0\rangle + |1\ 1, 1\ -1\rangle) \\ &= \sqrt{2}(\sqrt{2}|1\ 1, 1\ 0\rangle + \sqrt{2}|1\ 0, 1\ 1\rangle + \sqrt{2}|1\ 1, 1\ 0\rangle) \\ &= 4|1\ 1, 1\ 0\rangle + 2|1\ 0, 1\ 1\rangle \end{aligned} \quad (230)$$

となる。また、

$$J_z|1\ 1, 1\ 0\rangle = (J_{1z} + J_{2z})|1\ 1, 1\ 0\rangle = |1\ 1, 1\ 0\rangle \quad (231)$$

であるから,

$$J_z^2|11,10\rangle = |11,10\rangle \quad (232)$$

これらをまとめると, $\mathbf{J}^2 = J_+J_- + J_z^2 - J_z$ を Ψ_2 に作用させた結果として

$$\mathbf{J}^2\Psi_2 = \mathbf{J}^2|11,10\rangle = 4|11,10\rangle + 2|10,11\rangle \quad (233)$$

が得られる。これより,

$$(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_2 = (\mathbf{J}^2 - 2)|11,10\rangle = 2|11,10\rangle + 2|10,11\rangle \quad (234)$$

となる。 $P_{j=2}\Psi_2 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_2$ を計算するためには, 式(234)に \mathbf{J}^2 を作用させればよいが, その際必要となる $\mathbf{J}^2|10,11\rangle$ をあらかじめ計算しておくことにする。

$$J_-|10,11\rangle = \sqrt{2}(|1-1,11\rangle + |10,10\rangle) \quad (235)$$

であるから,

$$\begin{aligned} J_+J_-|10,11\rangle &= J_+\sqrt{2}(|1-1,11\rangle + |10,10\rangle) \\ &= \sqrt{2}(\sqrt{2}|10,11\rangle + \sqrt{2}|11,10\rangle + \sqrt{2}|10,11\rangle) \\ &= 4|10,11\rangle + 2|11,10\rangle \end{aligned} \quad (236)$$

となる。また,

$$J_z|10,11\rangle = |10,11\rangle \quad (237)$$

であるから,

$$J_z^2|10,11\rangle = |10,11\rangle \quad (238)$$

これらをまとめると,

$$\mathbf{J}^2|10,11\rangle = 4|10,11\rangle + 2|11,10\rangle \quad (239)$$

と書ける。以上で準備ができたので, $P_{j=2}\Psi_2$ を計算すると,

$$\begin{aligned} P_{j=2}\Psi_2 &= \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)|11,10\rangle = \mathbf{J}^2(2|11,10\rangle + 2|10,11\rangle) \\ &= 8|11,10\rangle + 4|10,11\rangle + 8|10,11\rangle + 4|11,10\rangle \\ &= 12|11,10\rangle + 12|10,11\rangle \end{aligned} \quad (240)$$

となり、これを規格化すると、

$$\begin{aligned}\Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|11, 10\rangle + |10, 11\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_2 + \Psi_4) \\ &= \frac{1}{2} \left[|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} |0^+ 0^+\rangle\end{aligned}\quad (241)$$

が得られる。

次に、 Φ_6 を決定するために $P_{j=1}\Psi_2 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_2$ を計算するには、 $(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_2$ の計算結果に \mathbf{J}^2 を作用させればよい。すでに得た $\mathbf{J}^2\Psi_2$ (式(233)) を利用すると、

$$(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_2 = (\mathbf{J}^2 - 6)|11, 10\rangle = -2|11, 10\rangle + 2|10, 11\rangle \quad (242)$$

であり、これに \mathbf{J}^2 を作用させると(式(233), (239))を利用、

$$\begin{aligned}P_{j=1}\Psi_2 &= \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6)|11, 10\rangle = \mathbf{J}^2(-2|11, 10\rangle + 2|10, 11\rangle) \\ &= -8|11, 10\rangle - 4|10, 11\rangle + 8|10, 11\rangle + 4|11, 10\rangle \\ &= -4|11, 10\rangle + 4|10, 11\rangle\end{aligned}\quad (243)$$

となり、これを規格化して、

$$\begin{aligned}\Phi_6 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|11, 10\rangle + |10, 11\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_2 + \Psi_4) \\ &= -\frac{1}{2} \left[|0^- 1^+\rangle + |0^+ 1^-\rangle \right] + \frac{1}{\sqrt{2}} |0^+ 0^+\rangle\end{aligned}\quad (244)$$

を得る。

表 8 で 2 回現れている $m = -1$ についても同様の手順を進める。 $m = -1$ をもつ固有関数 Φ_4 と Φ_8 は、射影演算子 $P_{j=2}$ と $P_{j=1}$ を Ψ_6 (または Ψ_8) に作用させれば得られる。まず、 $(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_6$ を計算し、その結果に \mathbf{J}^2 を作用させるという手順で $P_{j=2}\Psi_6 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_6$ を計算する。 $\Psi_6 = |10, 1-1\rangle$ に対して、

$$J_-|10, 1-1\rangle = \sqrt{2}|1-1, 1-1\rangle \quad (245)$$

であるから、

$$\begin{aligned}J_+J_-|10, 1-1\rangle &= J_+\sqrt{2}|1-1, 1-1\rangle \\ &= 2(|10, 1-1\rangle + |1-1, 10\rangle)\end{aligned}\quad (246)$$

となる。また、

$$J_z|10,1-1\rangle = -|10,1-1\rangle \quad (247)$$

であるから,

$$J_z^2|10,1-1\rangle = |10,1-1\rangle \quad (248)$$

これらをまとめると,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2\Psi_6 &= \mathbf{J}^2|10,1-1\rangle \\ &= 2(|10,1-1\rangle + |1-1,10\rangle) + |10,1-1\rangle + |10,1-1\rangle \\ &= 4|10,1-1\rangle + 2|1-1,10\rangle \end{aligned} \quad (249)$$

と書ける。これより,

$$(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_6 = (\mathbf{J}^2 - 2)|10,1-1\rangle = 2|10,1-1\rangle + 2|1-1,10\rangle \quad (250)$$

が得られる。 $P_{j=2}\Psi_6 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_6$ を計算するためには、式(250)に \mathbf{J}^2 を作用させればよいが、その際必要となる $\mathbf{J}^2|1-1,10\rangle$ をあらかじめ計算しておくことにする。

$$J_-|1-1,10\rangle = \sqrt{2}|1-1,1-1\rangle \quad (251)$$

であるから,

$$\begin{aligned} J_+J_-|1-1,10\rangle &= J_+\sqrt{2}|1-1,1-1\rangle \\ &= 2(|10,1-1\rangle + |1-1,10\rangle) \end{aligned} \quad (252)$$

となる。また,

$$J_z|1-1,10\rangle = -|1-1,10\rangle \quad (253)$$

であるから,

$$J_z^2|1-1,10\rangle = |1-1,10\rangle \quad (254)$$

これらをまとめると,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2|1-1,10\rangle &= 2(|10,1-1\rangle + |1-1,10\rangle) + |1-1,10\rangle + |1-1,10\rangle \\ &= 2|10,1-1\rangle + 4|1-1,10\rangle \end{aligned} \quad (255)$$

と書ける。以上で準備ができたので、 $P_{j=2}\Psi_6$ を計算すると,

$$\begin{aligned}
P_{j=2}\Psi_6 &= \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)|1\ 0, 1 - 1\rangle = \mathbf{J}^2(2|1\ 0, 1 - 1\rangle + 2|1 - 1, 1\ 0\rangle) \\
&= 8|1\ 0, 1 - 1\rangle + 4|1 - 1, 1\ 0\rangle + 4|1\ 0, 1 - 1\rangle + 8|1 - 1, 1\ 0\rangle \\
&= 12|1\ 0, 1 - 1\rangle + 12|1 - 1, 1\ 0\rangle
\end{aligned} \tag{256}$$

となり，これを規格化すると，

$$\begin{aligned}
\Phi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\ 0, 1 - 1\rangle + |1 - 1, 1\ 0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 + \Psi_8) \\
&= \frac{1}{\sqrt{2}}|0^-0^- \rangle + \frac{1}{2} \left[|0^- - 1^+ \rangle + |0^+ - 1^- \rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[|0^- - 1^+ \rangle + |0^+ - 1^- \rangle \right] + \frac{1}{\sqrt{2}}|0^-0^- \rangle
\end{aligned} \tag{257}$$

が得られる。

次に， Φ_8 を決定するために $P_{j=1}\Psi_6 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_6$ を計算する。これまでの計算と同様に， $(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_6$ の計算結果に \mathbf{J}^2 を作用させるという手順を進める。すでに式(249)で得た $\mathbf{J}^2\Psi_6$ を利用すると，

$$\begin{aligned}
(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_6 &= (\mathbf{J}^2 - 6)|1\ 0, 1 - 1\rangle \\
&= -2|1\ 0, 1 - 1\rangle + 2|1 - 1, 1\ 0\rangle
\end{aligned} \tag{258}$$

であり，これに \mathbf{J}^2 を作用させて(式(249), (255)を利用)，

$$\begin{aligned}
P_{j=1}\Psi_6 &= \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6)|1\ 0, 1 - 1\rangle = \mathbf{J}^2(-2|1\ 0, 1 - 1\rangle + 2|1 - 1, 1\ 0\rangle) \\
&= -8|1\ 0, 1 - 1\rangle - 4|1 - 1, 1\ 0\rangle + 4|1\ 0, 1 - 1\rangle + 8|1 - 1, 1\ 0\rangle \\
&= -4|1\ 0, 1 - 1\rangle + 4|1 - 1, 1\ 0\rangle
\end{aligned} \tag{259}$$

となり，これを規格化して，

$$\begin{aligned}
\Phi_8 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|1\ 0, 1 - 1\rangle + |1 - 1, 1\ 0\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_6 + \Psi_8) \\
&= -\frac{1}{\sqrt{2}}|0^-0^- \rangle + \frac{1}{2} \left[|0^- - 1^+ \rangle + |0^+ - 1^- \rangle \right] \\
&= \frac{1}{2} \left[|0^- - 1^+ \rangle + |0^+ - 1^- \rangle \right] - \frac{1}{\sqrt{2}}|0^-0^- \rangle
\end{aligned} \tag{260}$$

を得る。

最後に，表8で3回現れている $m = 0$ の固有関数を決定する。 $m = 0$ をもつ固有関数 Φ_3, Φ_7, Φ_9 は，射影演算子 $P_{j=2}, P_{j=1}, P_{j=0}$ を Ψ_3 (または， Ψ_5 か Ψ_7)に作用させれば得られる。まず， Φ_3 を得るために， $(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_3$ の結果に \mathbf{J}^2 を作用させるという手順で $P_{j=2}\Psi_3 =$

$\mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_3$ を計算する。 $\Psi_3 = |1\ 1, 1\ -1\rangle$ に対して,

$$J_-|1\ 1, 1\ -1\rangle = \sqrt{2}|1\ 0, 1\ -1\rangle \quad (261)$$

であるから,

$$\begin{aligned} J_+J_-|1\ 1, 1\ -1\rangle &= J_+\sqrt{2}|1\ 0, 1\ -1\rangle \\ &= 2(|1\ 1, 1\ -1\rangle + |1\ 0, 1\ 0\rangle) \end{aligned} \quad (262)$$

となる。また,

$$J_z|1\ 1, 1\ -1\rangle = |1\ 1, 1\ -1\rangle - |1\ 1, 1\ -1\rangle = 0 \quad (263)$$

であるから,

$$J_z^2|1\ 0, 1\ -1\rangle = 0 \quad (264)$$

これらをまとめると,

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2\Psi_3 &= \mathbf{J}^2|1\ 1, 1\ -1\rangle = 2(|1\ 1, 1\ -1\rangle + |1\ 0, 1\ 0\rangle) \\ &= 2|1\ 1, 1\ -1\rangle + 2|1\ 0, 1\ 0\rangle \end{aligned} \quad (265)$$

と書ける。これより,

$$(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_3 = (\mathbf{J}^2 - 2)|1\ 1, 1\ -1\rangle = 2|1\ 0, 1\ 0\rangle \quad (266)$$

が得られる。 $P_{j=2}\Psi_3 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_3$ を計算するためには, 式(266)に \mathbf{J}^2 を作用させればよいが, $\mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_3 = \mathbf{J}^2 2|1\ 0, 1\ 0\rangle$ であるから, 必要なものは $\mathbf{J}^2|1\ 0, 1\ 0\rangle$ だけである。

$$J_-|1\ 0, 1\ 0\rangle = \sqrt{2}(|1\ -1, 1\ 0\rangle + |1\ 0, 1\ -1\rangle) \quad (267)$$

より,

$$\begin{aligned} J_+J_-|1\ 0, 1\ 0\rangle &= J_+\sqrt{2}(|1\ -1, 1\ 0\rangle + |1\ 0, 1\ -1\rangle) \\ &= \sqrt{2}(\sqrt{2}|1\ 0, 1\ 0\rangle + \sqrt{2}|1\ -1, 1\ 1\rangle + \sqrt{2}|1\ 1, 1\ -1\rangle + \sqrt{2}|1\ 0, 1\ 0\rangle) \\ &= 4|1\ 0, 1\ 0\rangle + 2|1\ -1, 1\ 1\rangle + 2|1\ 1, 1\ -1\rangle \end{aligned} \quad (268)$$

となる。また,

$$J_z|1\ 0, 1\ 0\rangle = 0 \quad (269)$$

および,

$$J_z^2|1\ 0, 1\ 0\rangle = 0 \quad (270)$$

であり, これらをまとめると,

$$\mathbf{J}^2|1\ 0, 1\ 0\rangle = 4|1\ 0, 1\ 0\rangle + 2|1\ -1, 1\ 1\rangle + 2|1\ 1, 1\ -1\rangle \quad (271)$$

と書ける。以上で準備ができたので, $P_{j=2}\Psi_3$ を計算すると,

$$\begin{aligned} P_{j=2}\Psi_3 &= \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 2)\Psi_3 = \mathbf{J}^2 2|1\ 0, 1\ 0\rangle \\ &= 8|1\ 0, 1\ 0\rangle + 4|1\ -1, 1\ 1\rangle + 4|1\ 1, 1\ -1\rangle \end{aligned} \quad (272)$$

となり, これを規格化して,

$$\begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2|1\ 0, 1\ 0\rangle + |1\ -1, 1\ 1\rangle + |1\ 1, 1\ -1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3) \\ &= \frac{1}{\sqrt{6}} \left\{ \frac{2}{\sqrt{2}} \left[|0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle \right] + |0^+ -1^+\rangle + |0^- 1^-\rangle \right\} \\ &= \sqrt{\frac{2}{3}} \left[|0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle \right] + \frac{1}{\sqrt{6}} \left[|0^+ -1^+\rangle + |0^- 1^-\rangle \right] \end{aligned} \quad (273)$$

が得られる。

次に, Φ_7 を決定するために $P_{j=1}\Psi_3 = \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3$ を計算する。これまでと同様に, $(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3$ の計算結果に \mathbf{J}^2 を作用させるという手順を進める。すでに式(265)で得た $\mathbf{J}^2\Psi_3$ を利用すると,

$$\begin{aligned} (\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3 &= (\mathbf{J}^2 - 6)|1\ 1, 1\ -1\rangle \\ &= -4|1\ 1, 1\ -1\rangle + 2|1\ 0, 1\ 0\rangle \end{aligned} \quad (274)$$

であり, これに \mathbf{J}^2 を作用させて(式(265), (271)を利用),

$$\begin{aligned} P_{j=1}\Psi_3 &= \mathbf{J}^2(\mathbf{J}^2 - 6)|1\ 1, 1\ -1\rangle = \mathbf{J}^2(-4|1\ 1, 1\ -1\rangle + 2|1\ 0, 1\ 0\rangle) \\ &= -8|1\ 1, 1\ -1\rangle - 8|1\ 0, 1\ 0\rangle + 8|1\ 0, 1\ 0\rangle + 4|1\ -1, 1\ 1\rangle + 4|1\ 1, 1\ -1\rangle \\ &= -4|1\ 1, 1\ -1\rangle + 4|1\ -1, 1\ 1\rangle \end{aligned} \quad (275)$$

と書ける。これを規格化して,

$$\begin{aligned}\Phi_7 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(-|11, 1-1\rangle + |1-1, 11\rangle) = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_3 + \Psi_7) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}\left[-|0^- 1^-\rangle + |0^+ -1^+\rangle\right]\end{aligned}\quad (276)$$

が得られる。

いよいよ最後の Φ_9 を決定するために $P_{j=0}\Psi_3 = (\mathbf{J}^2 - 2)(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3$ を計算する。これまでと同様に, $(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3$ の計算結果に $(\mathbf{J}^2 - 2)$ を作用させるという手順で進める。 $(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3$ はすでに式(274)で得ているから,

$$\begin{aligned}(\mathbf{J}^2 - 2)(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3 &= (\mathbf{J}^2 - 2)(-4|11, 1-1\rangle + 2|10, 10\rangle) \\ &= (\mathbf{J}^2 - 2)(-4|11, 1-1\rangle) + (\mathbf{J}^2 - 2)(2|10, 10\rangle)\end{aligned}\quad (277)$$

となる。式(266)より,

$$(\mathbf{J}^2 - 2)(-4|11, 1-1\rangle) = -8|10, 10\rangle\quad (278)$$

また, 式(271)より

$$\begin{aligned}(\mathbf{J}^2 - 2)(2|10, 10\rangle) &= 2\mathbf{J}^2|10, 10\rangle - 4|10, 10\rangle \\ &= 8|10, 10\rangle + 4|1-1, 11\rangle + 4|11, 1-1\rangle - 4|10, 10\rangle \\ &= 4|10, 10\rangle + 4|1-1, 11\rangle + 4|11, 1-1\rangle\end{aligned}\quad (279)$$

であるから,

$$\begin{aligned}P_{j=0}\Psi_3 &= (\mathbf{J}^2 - 2)(\mathbf{J}^2 - 6)\Psi_3 \\ &= -8|10, 10\rangle + 4|10, 10\rangle + 4|1-1, 11\rangle + 4|11, 1-1\rangle \\ &= -4|10, 10\rangle + 4|1-1, 11\rangle + 4|11, 1-1\rangle\end{aligned}\quad (280)$$

と書ける。これを規格化して,

$$\begin{aligned}\Phi_9 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(-|10, 10\rangle + |1-1, 11\rangle + |11, 1-1\rangle) = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3) \\ &= -\frac{1}{\sqrt{6}}\left[|0^- 0^+\rangle + |0^+ 0^-\rangle\right] + \frac{1}{\sqrt{3}}\left[|0^+ -1^+\rangle + |0^- 1^-\rangle\right]\end{aligned}\quad (281)$$

が得られる。以上で, 3つの term ${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0$ に含まれるすべての固有関数を決定することができた。得られた関数をまとめたものが表9である。表9の固有関数を表4の 3P の固有関数と比較すると, 表4では固有関数として互いに直交していた関数のうち, 同じ値の m

$\equiv M_J = M_L + M_S$ をもつ関数同士が線形結合で結ばれて表 9 の新しい固有関数を形成していることがわかる。つまり、スピン-軌道相互作用という摂動によって、摂動がないとき直交していた関数が混じり合ったということになる¹。

以上、表 4 の 3P 状態についてスピン-軌道相互作用を考慮した場合を扱ったが、次に、表 4 に示されている 1P 状態について考えてみる。 1P 状態に含まれている 3 つの関数を表 8(右)と同様に $m(= M_J = M_L + M_S)$ で分類すると、 $m = 1, 0, -1$ となるが、ここで次のような疑問が生じる。

Q1. 表 8(右)の 3P 状態の関数群にスピン-軌道相互作用を考慮した結果、同じ $m(= M_J)$ をもつ関数同士が混じり合っ(線形結合されて)表 9 の固有関数群が形成された。スピン-軌道相互作用を考慮すると同じ m をもつ関数が混じり合うのであれば、 1P

表 9. スピン-軌道相互作用を考慮した 3P 状態の固有関数

Term	Coupled representation	m
3P_2 ($j=2$)	$\Phi_1 = \Psi_1 = 0^+ 1^+\rangle$	2
	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_2 + \Psi_4) = \frac{1}{2} [0^- 1^+\rangle + 0^+ 1^-\rangle] + \frac{1}{\sqrt{2}} 0^+ 0^+\rangle$	1
	$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} [0^- 0^+\rangle + 0^+ 0^-\rangle] + \frac{1}{\sqrt{6}} [0^+ -1^+\rangle + 0^- 1^-\rangle]$	0
	$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_6 + \Psi_8) = \frac{1}{2} [0^- -1^+\rangle + 0^+ -1^-\rangle] + \frac{1}{\sqrt{2}} 0^- 0^-\rangle$	-1
	$\Phi_5 = \Psi_9 = 0^- -1^-\rangle$	-2
3P_1 ($j=1$)	$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_2 + \Psi_4) = -\frac{1}{2} [0^- 1^+\rangle + 0^+ 1^-\rangle] + \frac{1}{\sqrt{2}} 0^+ 0^+\rangle$	1
	$\Phi_7 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_3 + \Psi_7) = \frac{1}{\sqrt{2}} [- 0^- 1^-\rangle + 0^+ -1^+\rangle]$	0
	$\Phi_8 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\Psi_6 + \Psi_8) = \frac{1}{2} [0^- -1^+\rangle + 0^+ -1^-\rangle] - \frac{1}{\sqrt{2}} 0^- 0^-\rangle$	-1
3P_0 ($j=0$)	$\Phi_9 = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\Psi_5 + \Psi_7 + \Psi_3) = -\frac{1}{\sqrt{6}} [0^- 0^+\rangle + 0^+ 0^-\rangle] + \frac{1}{\sqrt{3}} [0^+ -1^+\rangle + 0^- 1^-\rangle]$	0

(注) 表中に示した基底関数 Ψ_i は表 4 の関数群に対応している。

¹ 別の表現をすると、スピン-軌道相互作用を考慮しない Hamiltonian(H_0)に対する表 4 の関数($\Psi_1 \sim \Psi_9$)による演算子行列 A_0 の非対角要素はすべてゼロであるが、スピン-軌道相互作用(H')を考慮した Hamiltonian($H = H_0 + H'$)に対しては、関数($\Psi_1 \sim \Psi_9$)による演算子行列 A の非対角要素にゼロでないものが生じる。その演算子行列 A を対角化する Unitary 行列で表 4 の関数($\Psi_1 \sim \Psi_9$)を 1 次変換した結果が表 9 の固有関数($\Phi_1 \sim \Phi_9$)である。

状態の $m = 1, 0, -1$ と同じ m をもつ 3P 状態の関数とが互いに混じり合うのではないか。(しかし、表 9 には表 4 の 1P 状態に由来する関数は現れていない。)

Q2. 1P 状態にスピン-軌道相互作用を考慮した場合、固有関数はどのような形になるのか。

これらの疑問への回答を考えてみよう。まず、これまでの経過を復習しておく。4.2 で sp 電子配置に対して表 3 の関数群を構成し、軌道角運動量同士とスピン角運動量同士を結合させて表 4 の関数群を得た¹。続いて 5.5 において、表 4 の 3P 状態にスピン-軌道相互作用を考慮して表 9 の関数群を得た。この経過にともなう固有関数の変化を調べると以下ようになる。表 3 の関数は電子間反発を無視し、個々の電子を完全に独立に考えたものである。この条件では、演算子 l_i, s_i が 2 系の Hamiltonian 演算子 \hat{H}_0 と可換であるが、電子間反発 \hat{H}_1 を考慮すると、演算子 l_i, s_i が系の Hamiltonian $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ と可換ではなくなるため、量子数 $l_i, m_{l_i}, s_i, m_{s_i}$ を用いて固有関数を表すことができなくなる。このとき、角運動量の結合 $\mathbf{L} = \sum \mathbf{l}_i$ と $\mathbf{S} = \sum \mathbf{s}_i$ に対応する演算子 \mathbf{L} と \mathbf{S} は電子間反発を含めた Hamiltonian $\hat{H}_0 + \hat{H}_1$ と可換になるため、演算子 $\mathbf{L}^2, L_z, \mathbf{S}^2, S_z$ に対する固有関数群を作ることができる。従って、量子数 L, M_L, S, M_S を使って固有関数を表すことが可能になる³。こうして形成された関数群をまとめたものが表 4 である。さらにスピン-軌道相互作用 $\hat{H}_2 (\propto \mathbf{L} \cdot \mathbf{S})$ を考慮すると、演算子 \mathbf{L} と \mathbf{S} はともに $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換ではない⁴ ので系の Hamiltonian $\hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ と可換でなくなり、固有関数を与える量子数として M_L, M_S を使うことができなくなる。しかし、 \mathbf{L}^2 と \mathbf{S}^2 は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換である⁵ から系の Hamiltonian $\hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ と可換であり、量子数 L と S は固有関数を表すために使うことができる。また、 \mathbf{L} と \mathbf{S} を合成して $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ を作ると、 \mathbf{J} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換である⁶ から \mathbf{J} が系の Hamiltonian $\hat{H}_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2$ と可換になり、最終的に、演算子 $\mathbf{J}^2, J_z, \mathbf{L}^2, \mathbf{S}^2$ に対する固有関数群を作ることができる。つまり、量子数 J, M_J, L, S を使って固有関数を表すことが可能になる。

前述の疑問 Q1 に立ち戻って考えてみよう。確かに、 1P 状態には $m = M_J = 1, 0, -1$ があり、 3P 状態にも同じ m をもつ関数が存在する(表 8(右))。しかし、 1P 状態と 3P 状態はそもそも量子数 S が異なっているため、スピン-軌道相互作用を考慮しても、 1P 状態に含まれている 3 個の関数と 3P 状態に含まれている 9 個の関数の間の直交性が解消することはない。たとえば、表 9 の 3P_1 状態に含まれる 3 個の関数と 1P_1 状態の 3 個の関数は、3 種の量子数 J, M_J, L がそれぞれ同じであるが、4 つ目の量子数 S が異なるために混じり合うことはない(直交している)。従って、 1P 状態と 3P 状態の同じ m をもつ関数はスピン-軌道相互作用を

¹ 5.4 ではこの作業を射影演算子を用いて行った。

² l_i と s_i はそれぞれ電子 i の軌道角運動量演算子とスピン角運動量演算子である。

³ 4 つの量子数のうちどれか 1 つでも量子数が異なる関数同士は直交する。逆に、4 つの量子数がすべて同じ関数は電子反発項により相互作用する。たとえば、3 個の s 電子系(sss)では term として $^4S, ^2S, ^2S$ が生じるが、2 つの 2S の中で同じ M_S をもつ関数は電子間反発により相互作用する(Hamiltonian の行列要素がゼロにならない)。その結果、関数に混じり合いが生じて電子間反発を含めた Hamiltonian の固有関数が形成される。

⁴ 付録 1 参照。

⁵ 付録 2 参照。

⁶ 付録 3 参照。

考慮しても混じり合わない、というのが Q1 への回答である。

Q2 については、 1P 状態の 3 個の状態を m で分類すると $m = M_J = 1, 0, -1$ となり、同じ m をもつものがない。これは、スピン-軌道相互作用を考慮しても互いに直交したままであることを意味するから、基底関数そのまま固有関数となる。従って、スピン-軌道相互作用を考慮した 1P 状態、つまり 1P_1 状態の固有関数は表 4 の 1P 状態の関数と同じものである¹、というのが Q2 への回答である。

以上、具体的な例を示したが、射影演算子の使い方一般的な手順(テクニック!)を以下にまとめておく。

-
- (1) 複数の角運動量 $\{\mathbf{J}_i\}$ のベクトル和(triangle condition)を考え($\mathbf{J} = \Sigma \mathbf{J}_i$)、量子数 $\{j_i\}$ をもとにして可能な j を決める。各 j がとりうる射影量子数 m に対応する coupled representation $|jm\rangle$ をすべて書き出し、 m の値により分類する。
 - (2) $\{\mathbf{J}_i\}$ の量子数 $\{j_i\}$ がそれぞれとりうる射影量子数 $\{m_i\}$ を組み合わせて uncoupled representation $|j_1 m_1, j_2 m_2, \dots\rangle$ をすべて書き上げ、 $m = \Sigma m_i$ の値により分類する。
 - (3) 手順(1)と(2)の m による分類の結果、 m の値が 1 回しか現れない関数は coupled representation と uncoupled representation が 1 対 1 に対応しており、そのまま固有関数となっている。
 - (4) 手順(1)と(2)の m による分類の結果、2 回以上現れている m をもつ coupled representation のうち、 $j = j_k$ に対応する固有値 $j_k(j_k + 1)$ をもつ固有関数を得るために、次式で表される射影演算子を作る。

$$P_k = \prod_{l \neq k} [\mathbf{J}^2 - j_l(j_l + 1)] \quad (282)$$

ここで、積は、決定したい固有関数をもつ量子数 j_k 以外のすべてについてとる。

- (5) 固有関数を決定したい coupled representation と同じ m の値をもつ uncoupled representation に対して、手順(4)で作った射影演算子を作用させる。系全体で 2 回以上現れる m であっても、1 種類の j の中にその m をもつ coupled representation が 1 個しか存在しない場合は、演算子を作用させる uncoupled representation は 1 個だけでよい(同じ m をもつどの uncoupled representation に作用させても同じ結果が得られる)²。一般に、1 種類の j の中に同じ m をもつ coupled representation が p 個あるときは、同じ m をもつ p 個の uncoupled representation に演算子を作用させる(その p 個は任意に選んでよい)³。演算子を作用させて得られた p 個の関数が互いに直交し

¹ 別の表現をすると、表 4 の 1P の 3 つの関数による Hamiltonian 演算子行列は、スピン-軌道相互作用を考慮しても対角化されたままである、ということができる。

² 表 5 の Ψ_2 あるいは Ψ_3 の決定過程を思い出すとよい。

³ 表 5 の Ψ_5, Ψ_7 あるいは Ψ_6, Ψ_8 の決定過程を思い出すとよい。これらの場合は、1 種類の $j = 1/2$ の中に同じ $m(1/2$ あるいは $-1/2)$ をもつ 2 つの coupled representation がある場合($p = 2$)に相当する($m = 1/2$ は Ψ_5, Ψ_7 , $m = -1/2$ は Ψ_6, Ψ_8)。

ていない場合は、適当に直交させて¹規格化し固有関数を得る。

(6) 手順(4)に戻り、別の固有値に対応する射影演算子を作り、手順(5)と同様の操作で固有関数を得る。

なお、相互作用(結合)を考えない角運動量が複数種ある場合は、それぞれの角運動量の射影量子数の組み合わせで分類する。たとえば、表 2 および表 3 で扱った軌道角運動量とスピン角運動量の場合には、coupled representation を (M_L, M_S) の組み合わせで分類し(表 2), uncoupled representation については m_{l_i} と m_{s_i} が満たす $M_L = \sum m_{l_i}$ と $M_S = \sum m_{s_i}$ により (M_L, M_S) で分類する(表 3)。このとき、それぞれの角運動量 \mathbf{L} と \mathbf{S} の量子数が $L = L_k, S = S_k$ である固有関数を決定するための演算子は次の形となる。

$$P_{L=L_k, S=S_k} = \prod_{l \neq k} [\mathbf{L}^2 - L_l(L_l + 1)] \prod_{n \neq k} [\mathbf{S}^2 - S_n(S_n + 1)] \quad (283)$$

式(283)の演算子を作る際、 L_l, S_n のとり方に注意する必要がある。たとえば、pd 電子配置 ($l_1 = 1, l_2 = 2$ および $s_1 = 1/2, s_2 = 1/2$) の場合、 $L = 3, 2, 1$ および $S = 1, 0$ となるから ${}^3F, {}^1F, {}^3D, {}^1D, {}^3P, {}^1P$ という term が生じる。このうち ${}^1P(L_k = 1, S_k = 0)$ の固有関数を決定したいとき、 $L_l \neq 1, S_n \neq 0$ として式(283)の演算子を作ることになるから、 L_l の値としては 2 および 3、 S_n の値としては 1 を用いて射影演算子を作ればよい(具体的な演算子の形は $(\mathbf{L}^2 - 6)(\mathbf{L}^2 - 12)(\mathbf{S}^2 - 2)$ となる)。しかし、 L_l と S_n を $(L, S) = (1, 0)$ 以外の L と S のペアと考えてしまい、 $(L_l, S_n) = (2, 0), (3, 0), (1, 1)$ まで式(283)の積に含めてしまうのは誤りで、最終的に正しい固有関数が得られないので注意が必要である。

§6 射影演算子の原理

§5 では射影演算子を利用して固有関数を決定したが、なぜ、式(135)の演算子によって固有関数を形成することができるのかは説明しなかった。以下では、射影演算子の“動作原理”を解説する²。まず、演算子 \mathbf{A} の正規直交固有関数系(=完全系) $\{|x_i\rangle\}$ を考える³。つまり、

$$\mathbf{A}|x_i\rangle = \omega_i|x_i\rangle \quad (284)$$

が成立している(たとえば、 $\mathbf{A} = \mathbf{J}^2$ であれば $\omega_i = j_i(j_i + 1)$)。任意の状態関数(状態ベクトル) $|a\rangle$ は完全系を用いて次式のように展開表記することが可能である。

¹ “適当に” という表現が曖昧に感じられるかもしれないが、「Schmidt の直交化法」(「Gram-Schmidt の直交化法」とも呼ばれる)を用いればよい。「Schmidt の直交化法」は線形代数学の教科書に必ず記述されている。

² A. Messiah(小出昭一郎、田村二郎訳)「量子力学」(東京図書、1971) 第 1 巻、第 7 章 II や L. I. Schiff(井上 健訳)「新版 量子力学」(吉岡書店、1971) 第 23 章 (原著は、L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, Auckland, 1968)に射影演算子に関する解説がある。

³ 「規格直交」の方がわかりやすいかもしれないが、「正規直交」という表現が用いられることが多い。

$$|a\rangle = \sum_i c_i |x_i\rangle \quad (285)$$

c_i は $|a\rangle$ の構成要素である $|x_i\rangle$ の寄与を表す係数である。なお、本セクションの議論と§5以前の議論とを対応づけるには、 $|a\rangle$ を1つの uncoupled representation(=基底関数)、 $\{|x_i\rangle\}$ を coupled representation(=規格化固有関数群)と考えるとよい。 c_i は

$$c_i = \langle x_i | a \rangle \quad (286)$$

で与えられるから、 $|a\rangle$ を

$$\begin{aligned} |a\rangle &= \sum_i c_i |x_i\rangle = \sum_i \langle x_i | a \rangle |x_i\rangle = \sum_i |x_i\rangle \langle x_i | a \rangle \\ &\equiv \sum_i P_i |a\rangle = P_1 |a\rangle + P_2 |a\rangle + \dots \end{aligned} \quad (287)$$

と表すことができる²。ここで、

$$P_i \equiv |x_i\rangle \langle x_i| \quad (288)$$

で定義されたものが射影演算子である(射影子とも呼ばれる)³。なお、式(287)から明らかなように、

$$\sum_i P_i = 1 \quad (289)$$

が成立する。また、式(287)より、

¹ この $|a\rangle \leftrightarrow$ 基底関数、 $\{|x_i\rangle\} \leftrightarrow$ 固有関数群という対応が、逆であるように思われるかもしれないが、coupled representation $\{|x_i\rangle\}$ と uncoupled representation $\{|a_i\rangle\}$ の間の変換は直交変換であるから(正確には Unitary 変換であるが、変換係数を習慣的に実数にとるので直交変換となる)、 $\{|a_i\rangle\}$ のうちの1つである $|a\rangle$ を $\{|x_i\rangle\}$ の線形結合で表したとき $|x_i\rangle$ に付く係数 $\langle x_i | a \rangle$ は、 $\{|x_i\rangle\}$ のうちの1つである $|x_i\rangle$ を $\{|a_i\rangle\}$ の線形結合で表したとき、 $\{|a_i\rangle\}$ のうちの1つである $|a\rangle$ に付く係数 $\langle a | x_i \rangle$ (=Clebsch-Gordan 係数)に等しい。従って、 $\langle x_i | a \rangle$ が得られれば Clebsch-Gordan 係数が得られたことになる。具体的には、表3の関数群の1つが $|a\rangle$ であり、表2の関数群が $\{|x_i\rangle\}$ に対応している。

² $|x\rangle\langle y|$ 型の演算子を表現する場合、ブラケット表記がきわめて有効である。積分表記をすると、 $|x\rangle\langle y|a\rangle$ は $\phi_x \int \phi_y^* \phi_a d\tau$ となるから、 $|x\rangle\langle y|$ は「 $\phi_x \int \phi_y^* \square d\tau$ の \square の部分に関数を代入する」と表現される演算子になるが、これでは非常にわかりにくい。また、 $\langle b | x\rangle\langle y | a \rangle$ という表記は、積分表記の $\int \phi_b^* \phi_x d\tau \int \phi_y^* \phi_a d\tau$ に等しいが、 $|x\rangle\langle y|$ 部分を演算子と見なせば、(意味は同じことであるが) $\int \phi_b^* \phi_x (\int \phi_y^* \phi_a d\tau) d\tau$ という意味になる。

³ 状態 $|a\rangle$ の密度行列 $|a\rangle\langle a|$ の*i*番目の対角要素ということもできる。

$$P_i|a\rangle = |x_i\rangle\langle x_i|a\rangle = \langle x_i|a\rangle|x_i\rangle \quad (290)$$

であるから、射影演算子 P_i は、既知の(基底)関数 $|a\rangle$ に作用して $|a\rangle$ から未知の固有関数 $|x_i\rangle$ を“抜き出す”機能があることがわかる。これを、2次元(固有値2個の系)で直観的に描いたものが図1である。固有値 ω_i をもつ固有状態が x_i 軸の方向で表され、その方向に沿う規格化固有関数(単位ベクトル)が $|x_i\rangle$ である。 $P_i|a\rangle$ は $|a\rangle$ の x_i 軸方向への射影 $\langle x_i|a\rangle|x_i\rangle$ を与えている(これが、射影演算子の名称の由来である)。一方、 x_i 軸に直交する x_j 軸方向には固有値 ω_j をもつ固有状態があり、この方向の規格化固有関数は $|x_j\rangle$ である。 x_i 軸方向と同様に、 $P_j|a\rangle$ が $|a\rangle$ の x_j 軸方向への射影 $\langle x_j|a\rangle|x_j\rangle$ を与える。式(290)の両辺に左から演算子 \mathbf{A} を掛けると、 $|x_i\rangle$ が演算子 \mathbf{A} の固有関数であること(式(284))から

$$\mathbf{A}P_i|a\rangle = \mathbf{A}|x_i\rangle\langle x_i|a\rangle = \omega_i|x_i\rangle\langle x_i|a\rangle = \omega_iP_i|a\rangle \quad (291)$$

が得られる。これは、 $P_i|a\rangle$ が演算子 \mathbf{A} の固有値 ω_i をもつ固有関数であることを意味している。言い換えると、(必ずしも演算子 \mathbf{A} の固有関数ではない)基底関数 $|a\rangle$ に射影演算子 P_i を作用させると、演算子 \mathbf{A} の特定の固有値(ω_i)をもつ固有関数が得られることになる(考えてみれば、これほどありがたいことはない)。ここまでの議論で、非常に簡単な式(288)で与えられる射影演算子 P_i を用意すれば固有関数を容易に決めることができるように思えるかもしれないが、話はそう単純ではない。いま、 $\{|x_i\rangle\}$ は未知の関数であり¹、 $\{|x_i\rangle\}$ を得ることが

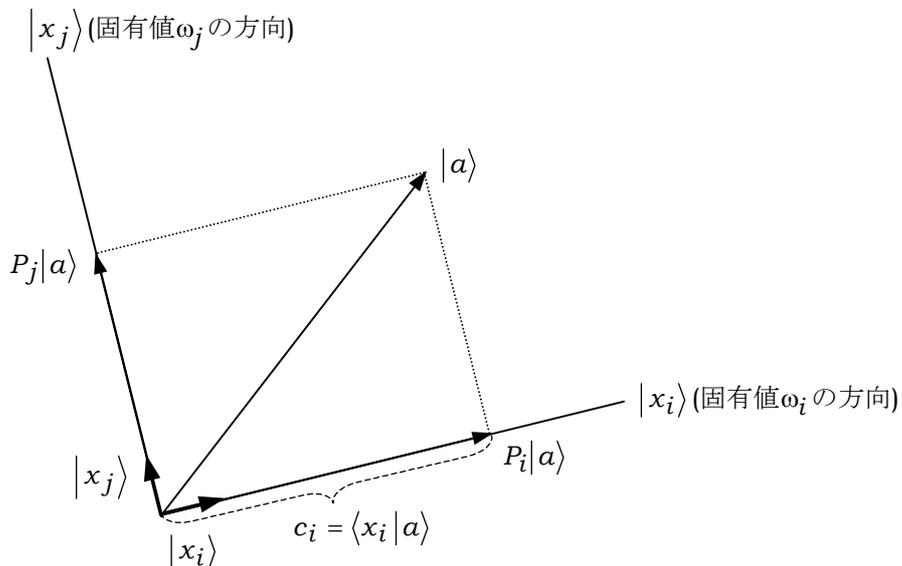


図1. 基底関数 $|a\rangle$ と固有関数 $|x_i\rangle$, $|x_j\rangle$ の関係

¹ 情報がまったくないというわけではなく、関数形がわかっていないという意味である。

目的であるから、式(288)をそのままの形で利用することはできない。従って、 P_i を $\{|x_i\rangle\}$ 以外の因子で表す工夫が必要となる。

最初に、演算子 \mathbf{A} の区別できる固有値が 2 つだけ (ω_1, ω_2) である場合を考える。2 電子スピンの系でいえば、演算子 \mathbf{A} を \mathbf{J}^2 とするとき、 $j = 1, 0$ に対応して、 $\omega_1 = 1(1+1) = 2$ と $\omega_2 = 0(0+1) = 0$ の 2 つがあることに相当する。(ここで、 $j_1 = 1, j_2 = 0$ とした。)このとき、式(287)より

$$|a\rangle = P_1|a\rangle + P_2|a\rangle \quad (292)$$

であり、この両辺に左から演算子 \mathbf{A} を掛けると、式(289)および式(291)の関係を用いて、

$$\begin{aligned} \mathbf{A}|a\rangle &= \mathbf{A}P_1|a\rangle + \mathbf{A}P_2|a\rangle \\ &= \omega_1 P_1|a\rangle + \omega_2 P_2|a\rangle \\ &= \omega_1 P_1|a\rangle + \omega_2 (1 - P_1)|a\rangle \end{aligned} \quad (293)$$

となるから、

$$\mathbf{A} = (\omega_1 - \omega_2)P_1 + \omega_2 \quad (294)$$

従って、

$$P_1 = \frac{\mathbf{A} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \quad (295)$$

が得られる。同時に、式(289)より

$$P_2 = \frac{\mathbf{A} - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \quad (296)$$

となる。これで、射影演算子を既知の因子だけで書くことができたことになる。

固有値が 3 つの場合を考える前に、射影演算子の重要な代数的性質を導いておこう。射影演算子の定義(式(288))より、

$$P_j = |x_j\rangle\langle x_j| \quad (297)$$

この両辺に左から P_i を掛けて、

$$\begin{aligned} P_i P_j &= P_i |x_j\rangle\langle x_j| = |x_i\rangle\langle x_i|x_j\rangle\langle x_j| \\ &= |x_i\rangle\delta_{ij}\langle x_j| = \delta_{ij}|x_i\rangle\langle x_j| = \delta_{ij}P_i \end{aligned} \quad (298)$$

が得られる。つまり、

$$P_i^2 = P_i \quad \text{および} \quad P_i P_j = 0 (j \neq i) \quad (299)$$

である。式(289)と(299)は射影演算子の代数的性質として非常に重要なものである。

ではいよいよ、固有値が3つの場合を考えよう。たとえば、 p 電子が2つある場合が該当し、 $l_1 = l_2 = 1$ より $L = 2, 1, 0$ となり、 \mathbf{L}^2 の固有値として $2(2+1) = 6$, $1(1+1) = 2$, $0(0+1) = 0$ の3つがある。この場合、式(292)の右辺は3項になり、

$$|a\rangle = P_1|a\rangle + P_2|a\rangle + P_3|a\rangle \quad (300)$$

式(293)の操作と同様に計算すると、

$$\mathbf{A}|a\rangle = \omega_1 P_1|a\rangle + \omega_2 P_2|a\rangle + \omega_3 P_3|a\rangle \quad (301)$$

であるから、

$$\mathbf{A} = \omega_1 P_1 + \omega_2 P_2 + \omega_3 P_3 \quad (302)$$

と書くことができる。式(289)を利用すると、演算子を1つ消去することができ、

$$\mathbf{A} = \omega_1 P_1 + \omega_2 P_2 + \omega_3 (1 - P_1 - P_2) \quad (303)$$

これを変形して、

$$(\omega_1 - \omega_3)P_1 + (\omega_2 - \omega_3)P_2 = \mathbf{A} - \omega_3 \quad (304)$$

となるが、この式だけでは、 P_1 と P_2 を得ることができない。そこで、式(302)から \mathbf{A}^2 を作り、

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^2 &= \omega_1^2 P_1^2 + \omega_1 \omega_2 P_1 P_2 + \omega_1 \omega_3 P_1 P_3 \\ &\quad + \omega_2 \omega_1 P_2 P_1 + \omega_2^2 P_2^2 + \omega_2 \omega_3 P_2 P_3 \\ &\quad + \omega_3 \omega_1 P_3 P_1 + \omega_3 \omega_2 P_3 P_2 + \omega_3^2 P_3^2 \end{aligned} \quad (305)$$

これに式(289), (299)を適用すると、

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^2 &= \omega_1^2 P_1^2 + \omega_2^2 P_2^2 + \omega_3^2 P_3^2 \\ &= \omega_1^2 P_1 + \omega_2^2 P_2 + \omega_3^2 P_3 \\ &= \omega_1^2 P_1 + \omega_2^2 P_2 + \omega_3^2 (1 - P_1 - P_2) \end{aligned} \quad (306)$$

つまり、

$$(\omega_1^2 - \omega_3^2)P_1 + (\omega_2^2 - \omega_3^2)P_2 = \mathbf{A}^2 - \omega_3^2 \quad (307)$$

が得られる。式(304)と(307)を P_1 および P_2 について解けば、

$$P_1 = \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_2}{\omega_1 - \omega_2} \right) \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_3}{\omega_1 - \omega_3} \right) \quad \text{および} \quad P_2 = \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_1}{\omega_2 - \omega_1} \right) \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_3}{\omega_2 - \omega_3} \right) \quad (308)$$

さらに、式(289)より

$$P_3 = \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_1}{\omega_3 - \omega_1} \right) \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_2}{\omega_3 - \omega_2} \right) \quad (309)$$

が得られる。従って、演算子 \mathbf{A} の固有値 ω_i についての射影演算子が

$$P_i = \prod_{j \neq i} \left(\frac{\mathbf{A} - \omega_j}{\omega_i - \omega_j} \right) \quad (310)$$

で与えられることがわかり、これが 5.1 で示した式(135)である。なお、3 電子スピン $j_1 = j_2 = j_3 = 1/2$ からできる、 $j = 3/2, 1/2, 1/2$ というような場合は、異なる固有値の数を 3 個とはカウントせず、2 個として計算することに注意する必要がある(例：表 5)。演算子を $\mathbf{A} = \mathbf{J}^2$ とすれば、固有値は $j(j+1)$ であるから、式(136)の形をとることも容易に理解できるであろう。

現実の計算において、射影演算子を作用させて得られた関数があるまま規格化されていることはほとんどなく、係数の比を見て規格化することになる。その意味では、射影演算子の分母にある(定数)因子は演算子を作用させる段階では考慮する必要はなく、射影演算子を単純に

$$P_i = \prod_{j \neq i} (\mathbf{A} - \omega_j) \quad (311)$$

と書いても現実の計算においてなんら支障は生じない。そのため、最初から式(311)を射影演算子として示している成書もある。

最後に、射影演算子の役割と意味を確認しておくことにする。いま、演算子として \mathbf{L}^2 を考える。もし、ある基底関数 $|b\rangle$ が演算子 \mathbf{L}^2 の固有値 $L_l(L_l + 1)$ をもつ固有関数であるならば、

$$[\mathbf{L}^2 - L_l(L_l + 1)]|b\rangle = 0 \quad (312)$$

が成立する。また、この関数 $|b\rangle$ が同時に \mathbf{S}^2 の固有値 $S_n(S_n + 1)$ をもつ固有関数であるならば、

$$[\mathbf{S}^2 - S_n(S_n + 1)]|b\rangle = 0 \quad (313)$$

も成立し、これら 2 式より、

$$[\mathbf{L}^2 - L_l(L_l + 1)][\mathbf{S}^2 - S_n(S_n + 1)]|b\rangle = 0 \quad (314)$$

となる。見方を変えると、この式は、 $[\mathbf{L}^2 - L_l(L_l + 1)][\mathbf{S}^2 - S_n(S_n + 1)]$ という演算子が、演算子 \mathbf{L}^2 に対して固有値 $L_l(L_l + 1)$ をもつ固有関数または¹ \mathbf{S}^2 に対して $S_n(S_n + 1)$ をもつ固有関数を“消す”機能²をもっていることを意味している。言い換えると、ある状態関数に演算子 $[\mathbf{L}^2 - L_l(L_l + 1)][\mathbf{S}^2 - S_n(S_n + 1)]$ を作用させたときに得られる(=残る)関数は、演算子 \mathbf{L}^2 の固有値 $L_l(L_l + 1)$ または \mathbf{S}^2 の固有値 $S_n(S_n + 1)$ をもつ関数を除去して残った関数、つまり固有値として $L_l(L_l + 1)$ または $S_n(S_n + 1)$ 以外をもつ関数ということになる(それぞれの固有関数の集合関係を図 2 に示す)。

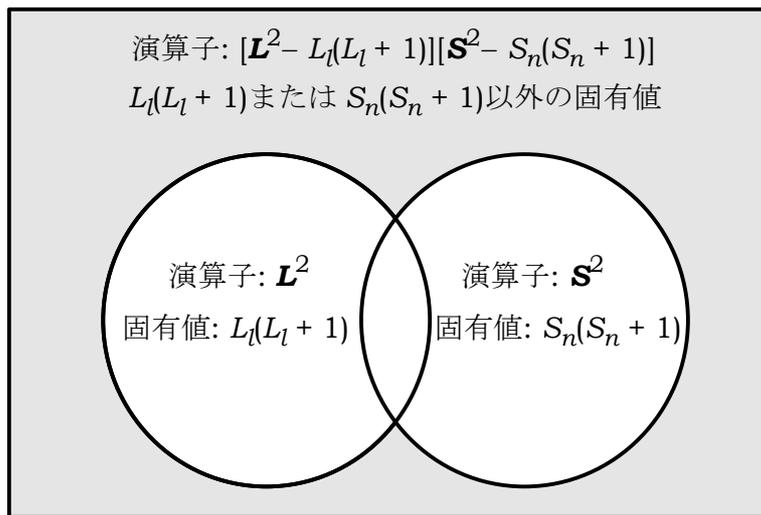


図 2. 固有値 $L_l(L_l + 1)$ または $S_n(S_n + 1)$ とそれ以外の固有値をもつ固有関数の集合関係

従って、演算子

$$P_i = \prod_{j \neq i}^n (\mathbf{A} - \omega_j) \quad (315)$$

$$= (\mathbf{A} - \omega_1)(\mathbf{A} - \omega_2) \cdots (\mathbf{A} - \omega_{i-1})(\mathbf{A} - \omega_{i+1}) \cdots$$

¹ 「または」(or)であって「および」(and)でないことに注意。

² 右辺が 0 になっていることが“消す”ことを意味している。

を作用させることによって、 ω_i 以外のすべての固有値 $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{i-1}, \omega_{i+1}, \dots$ をもつ関数が順次除去され、演算の結果得られた関数(=最後に残った関数)が、固有値 ω_i をもつ固有関数となる。これが射影演算子の“動作原理”である¹。

射影演算子を基底関数に作用させて固有関数が得られれば、その係数がそのまま Clebsch-Gordan 係数となることがわかったので、各論的で具体的な数値ではなく(ある程度)一般的な式表現を得ることを考えてみる。以下では、先に示した表 1 を射影演算子を用いて作成することにする。表 1 は、 $j_2 = 1/2$ (つまり、 $m_2 = \pm 1/2$)と j_1 を結合させる場合に対応している。まず、coupled representation を作ると、 j が 2 つの値

$$j = j_1 + 1/2, j_1 - 1/2 \quad (316)$$

をとることがわかる。つまり、 $|jm\rangle$ として

$$|j_1 + 1/2 \ m\rangle \quad \text{および} \quad |j_1 - 1/2 \ m'\rangle \quad (317)$$

がある(j_1 に関係なく j にはこの 2 つの値しかない)。このとき、 $|j_1 + 1/2 \ m\rangle$ の m は

$$m = j_1 + 1/2, j_1 - 1/2, \dots, -j_1 + 1/2, -j_1 - 1/2 \quad (318)$$

をとり、 $|j_1 - 1/2 \ m'\rangle$ の m' は

$$m' = j_1 - 1/2, j_1 - 3/2, \dots, -j_1 + 3/2, -j_1 + 1/2 \quad (319)$$

をとる。 $m = j_1 + 1/2$ と $m = -j_1 - 1/2$ は 1 回しか現れないので、次のような固有関数となる。

$$\begin{aligned} |j_1 + 1/2 \ j_1 + 1/2\rangle &= |j_1 j_1, 1/2 \ 1/2\rangle \\ |j_1 + 1/2 \ -j_1 - 1/2\rangle &= |j_1 - j_1, 1/2 \ -1/2\rangle \end{aligned} \quad (320)$$

それ以外の m は必ず 2 回現れるので、射影演算子を作用させる対象となる。ここで、 m の値は限定せず、単に m と書くことにすると、同じ m をもつ 2 個の uncoupled representation(=基底関数)は

$$|j_1 \ m - 1/2, 1/2 \ 1/2\rangle \quad \text{と} \quad |j_1 \ m + 1/2, 1/2 \ -1/2\rangle \quad (321)$$

というペアである。ここでは、 $|j_1 \ m - 1/2, 1/2 \ 1/2\rangle$ の方に射影演算子を作用させることにする。

演算子 $\mathbf{J}^2 = (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2$ を考えるとき、この演算子の固有値は $j(j+1)$ であり、 j としてとりうる値が $j_1 + 1/2$ か $j_1 - 1/2$ であるから、対応する固有値は、 $(j_1 + 1/2)(j_1 + 3/2)$ および $(j_1 - 1/2)(j_1 + 1/2)$ である。従って、それぞれの固有値に関する射影演算子は、

¹ ほしいものを直接作り出すというよりも、不要なものを 1 つ 1 つ除去してほしいものを残すという“作戦”である。

$$\begin{aligned}
P_{j=j_1+1/2} &= \frac{(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 - (j_1 - 1/2)(j_1 + 1/2)}{(j_1 + 1/2)(j_1 + 3/2) - (j_1 - 1/2)(j_1 + 1/2)} \\
&= \frac{(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 - j_1^2 + 1/4}{2j_1 + 1}
\end{aligned} \tag{322}$$

$$\begin{aligned}
P_{j=j_1-1/2} &= \frac{(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 - (j_1 + 1/2)(j_1 + 3/2)}{(j_1 - 1/2)(j_1 + 1/2) - (j_1 + 1/2)(j_1 + 3/2)} \\
&= -\frac{(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 - j_1^2 - 2j_1 - 3/4}{2j_1 + 1}
\end{aligned} \tag{323}$$

となる。これらの演算子を $|j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle$ に作用させる前に、演算子 $(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2$ を $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ に作用させた場合どうなるのかを調べておけばあとの計算が楽になる。まず、式(21)

$$\mathbf{J}^2 = J_+ J_- + J_z^2 - J_z \tag{324}$$

より、

$$\begin{aligned}
(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 &= (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)_+ (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)_- + [(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)_z]^2 - (\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)_z \\
&= J_{1+} J_{1-} + J_{1+} J_{2-} + J_{2+} J_{1-} + J_{2+} J_{2-} + J_{1z}^2 \\
&\quad + J_{2z}^2 + 2J_{1z} J_{2z} - J_{1z} - J_{2z} \\
&= (J_{1+} J_{1-} + J_{1z}^2 - J_{1z}) + (J_{2+} J_{2-} + J_{2z}^2 - J_{2z}) \\
&\quad + J_{1+} J_{2-} + J_{2+} J_{1-} + 2J_{1z} J_{2z} \\
&= \mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + J_{1+} J_{2-} + J_{2+} J_{1-} + 2J_{1z} J_{2z}
\end{aligned} \tag{325}$$

従って、

$$\begin{aligned}
&(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\
&= (\mathbf{J}_1^2 + \mathbf{J}_2^2 + 2J_{1z} J_{2z} + J_{1+} J_{2-} + J_{2+} J_{1-}) |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\
&= [j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2m_1 m_2] |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \\
&\quad + \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 + 1)} \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 - 1)} |j_1 m_1 + 1, j_2 m_2 - 1\rangle \\
&\quad + \sqrt{j_2(j_2 + 1) - m_2(m_2 + 1)} \sqrt{j_1(j_1 + 1) - m_1(m_1 - 1)} |j_1 m_1 - 1, j_2 m_2 + 1\rangle
\end{aligned} \tag{326}$$

$$\begin{aligned}
&= [j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1) + 2m_1m_2] |j_1m_1, j_2m_2\rangle \\
&\quad + \sqrt{(j_1 - m_1)(j_1 + m_1 + 1)(j_2 - m_2 + 1)(j_2 + m_2)} |j_1m_1 + 1, j_2m_2 - 1\rangle \\
&\quad + \sqrt{(j_1 - m_1 + 1)(j_1 + m_1)(j_2 - m_2)(j_2 + m_2 + 1)} |j_1m_1 - 1, j_2m_2 + 1\rangle
\end{aligned}$$

となる。つまり、演算子 $(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2$ を $|j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle$ に作用させることは、式(326)に $j_2 = 1/2$, $m_1 = m - 1/2$, $m_2 = 1/2$ を代入することであり、これを実行して、

$$\begin{aligned}
&(\mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2)^2 |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \\
&= [j_1(j_1 + 1) + 3/4 + m - 1/2] |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \\
&\quad + \sqrt{(j_1 - m + 1/2)(j_1 + m + 1/2)} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \\
&= [j_1(j_1 + 1) + 1/4 + m] |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \\
&\quad + \sqrt{(j_1 - m + 1/2)(j_1 + m + 1/2)} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle
\end{aligned} \tag{327}$$

を得る。この結果を利用すると、

$$\begin{aligned}
&P_{j=j_1+1/2} |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \\
&= \frac{1}{2J_1 + 1} \left\{ [j_1(j_1 + 1) + 1/4 + m - j_1^2 + 1/4] |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(j_1 - m + 1/2)(j_1 + m + 1/2)} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \right\} \\
&= \frac{1}{2J_1 + 1} \left[(j_1 + m + 1/2) |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(j_1 - m + 1/2)(j_1 + m + 1/2)} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \right] \\
&= \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} \left[\sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \right]
\end{aligned} \tag{328}$$

が得られる。最終式は、[]内が規格化関数になるように変形されている。一方、式(323)を $|j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle$ に作用させると、

$$\begin{aligned}
&P_{j=j_1-1/2} |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \\
&= -\frac{1}{2j_1 + 1} \left\{ [j_1(j_1 + 1) + 1/4 + m - j_1^2 - 2j_1 - 3/4] |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(j_1 - m + 1/2)(j_1 + m + 1/2)} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \right\}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2j_1+1} \left[-(j_1 - m + 1/2) |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{(j_1 - m + 1/2)(j_1 + m + 1/2)} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \right] \\
&= -\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} \left[-\sqrt{\frac{j_1 - m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1 m - 1/2, 1/2 1/2\rangle \right. \\
&\quad \left. + \sqrt{\frac{j_1 + m + 1/2}{2j_1 + 1}} |j_1 m + 1/2, 1/2 - 1/2\rangle \right]
\end{aligned} \tag{329}$$

が得られる。この式も[]内が規格化されているように変形されている。式(328)および(329)の[]内の関数の各係数が **Clebsch-Gordan** 係数であり、表 1 に示したものと同一のものであることがわかる。このように、射影演算子を利用する方が、**Racah** の式(式(65))を用いる計算よりも簡単であるばかりか、角運動量の結合の物理的意味や **Clebsch-Gordan** 係数の役割を理解するのにきわめて有効であることがわかるであろう。

付録1 $[\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \neq \mathbf{0}$ および $[\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \neq \mathbf{0}$ の証明

$$\mathbf{L} = L_x \mathbf{e}_x + L_y \mathbf{e}_y + L_z \mathbf{e}_z, \quad \mathbf{S} = S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z$$

より,

$$\mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = L_x S_x + L_y S_y + L_z S_z$$

従って,

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [(L_x \mathbf{e}_x + L_y \mathbf{e}_y + L_z \mathbf{e}_z), \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \\ &= ([L_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [L_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [L_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]) \end{aligned}$$

x 成分について,

$$\begin{aligned} [L_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= L_x L_x S_x + L_x L_y S_y + L_x L_z S_z - (L_x S_x L_x + L_y S_y L_x + L_z S_z L_x) \\ &= L_x L_y S_y + L_x L_z S_z - (L_y S_y L_x + L_z S_z L_x) \\ &= S_y (L_x L_y - L_y L_x) - S_z (L_z L_x - L_x L_z) \\ &= S_y [L_x, L_y] - S_z [L_z, L_x] \\ &= i S_y L_z - i S_z L_y \\ &= i(\mathbf{S} \times \mathbf{L})_x \end{aligned}$$

が得られる。従って、 \mathbf{L} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換ではない。なお、変形の途中で \mathbf{L} と \mathbf{S} が可換であることを利用した。また、 y 成分、 z 成分についても同様に,

$$[L_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i(\mathbf{S} \times \mathbf{L})_y \quad \text{および} \quad [L_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i(\mathbf{S} \times \mathbf{L})_z$$

となり、これらをまとめて,

$$[\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i\mathbf{S} \times \mathbf{L}$$

が得られる。

一方,

$$\begin{aligned} [\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [(S_x \mathbf{e}_x + S_y \mathbf{e}_y + S_z \mathbf{e}_z), \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \\ &= ([S_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [S_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}], [S_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]) \end{aligned}$$

この x 成分について,

$$[S_x, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]$$

$$\begin{aligned}
&= S_x L_x S_x + S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (L_x S_x S_x + L_y S_y S_x + L_z S_z S_x) \\
&= S_x L_y S_y + S_x L_z S_z - (L_y S_y S_x + L_z S_z S_x) \\
&= L_y (S_x S_y - S_y S_x) - L_z (S_z S_x - S_x S_z) \\
&= L_y [S_x, S_y] - L_z [S_z, S_x] \\
&= iL_y S_z - iL_z S_y \\
&= i(\mathbf{L} \times \mathbf{S})_x
\end{aligned}$$

y 成分, z 成分も同様に,

$$[S_y, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i(\mathbf{L} \times \mathbf{S})_y \quad \text{および} \quad [S_z, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i(\mathbf{L} \times \mathbf{S})_z$$

となるから,

$$[\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = i\mathbf{L} \times \mathbf{S}$$

が得られる。従って, \mathbf{S} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換ではない。

付録2 $[\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$ および $[\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = 0$ の証明

$$[\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = [L_x^2 + L_y^2 + L_z^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]$$

であるから、まず $[L_x^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}]$ について、

$$\begin{aligned} [L_x^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= L_x^2 L_x S_x + L_x^2 L_y S_y + L_x^2 L_z S_z - (L_x S_x L_x^2 + L_y S_y L_x^2 + L_z S_z L_x^2) \\ &= S_x (L_x^2 L_x - L_x L_x^2) + S_y (L_x^2 L_y - L_y L_x^2) + S_z (L_x^2 L_z - L_z L_x^2) \\ &= S_x [L_x^2, L_x] + S_y [L_x^2, L_y] + S_z [L_x^2, L_z] \end{aligned}$$

同様に、

$$[L_y^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x [L_y^2, L_x] + S_y [L_y^2, L_y] + S_z [L_y^2, L_z]$$

および

$$[L_z^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x [L_z^2, L_x] + S_y [L_z^2, L_y] + S_z [L_z^2, L_z]$$

従って、

$$[\mathbf{L}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = S_x [\mathbf{L}^2, L_x] + S_y [\mathbf{L}^2, L_y] + S_z [\mathbf{L}^2, L_z] = 0$$

が得られるから、 \mathbf{L}^2 は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換である。

また、

$$\begin{aligned} [S_x^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= S_x^2 L_x S_x + S_x^2 L_y S_y + S_x^2 L_z S_z - (L_x S_x S_x^2 + L_y S_y S_x^2 + L_z S_z S_x^2) \\ &= L_x (S_x^2 S_x - S_x S_x^2) + L_y (S_x^2 S_y - S_y S_x^2) + L_z (S_x^2 S_z - S_z S_x^2) \\ &= L_x [S_x^2, S_x] + L_y [S_x^2, S_y] + L_z [S_x^2, S_z] \end{aligned}$$

従って、

$$[\mathbf{S}^2, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = L_x [\mathbf{S}^2, S_x] + L_y [\mathbf{S}^2, S_y] + L_z [\mathbf{S}^2, S_z] = 0$$

が得られるから、 \mathbf{S}^2 は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換である。

付録3 $[\mathbf{J}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] = \mathbf{0}$ の証明

付録1 で得られた結果から,

$$\begin{aligned}[\mathbf{J}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] &= [\mathbf{L} + \mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \\ &= [\mathbf{L}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] + [\mathbf{S}, \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}] \\ &= i\mathbf{S} \times \mathbf{L} + i\mathbf{L} \times \mathbf{S} \\ &= i\mathbf{S} \times \mathbf{L} - i\mathbf{S} \times \mathbf{L} = \mathbf{0}\end{aligned}$$

が得られる。従って, \mathbf{J} は $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ と可換である。

あとがき

Clebsch-Gordan 係数が身近なものであると感じていただけるように、その意味や役割を(できる限り格調高くないように)解説した(つもりです)。また、カップリングした角運動量の固有関数形成における射影演算子の絶大な威力とスマートさを実感していただくために、いくつかの応用例を示しました。市販の成書では紙面の都合で割愛されがちな記述¹も一切省略せず徹底的に記したためにページ数が多くなってしまいました。読者が式変形の根拠を理解するために時間を費やしたり、一部の計算例しか示されていないために読み進める意欲が低下したりすることがないように配慮した結果ですので、ページ数の多さを障壁と感ずることなくお読みいただければ幸いです。

解説の中に現れた用語からわかるように、角運動量の結合と Clebsch-Gordan 係数を理解することは、単に量子力学のテキストの 1 つの章の理解だけではなく、群論、量子化学、分子分光学などさまざまな分野を貫いている基礎事項を統一的に理解することにつながりますし、化学反応動力学や光化学の研究を遂行するための貴重な“栄養源”になると思います。

この monograph が、少しでも Clebsch-Gordan 係数や角運動量の結合に関する理解の助けになれば幸いです。また、

$$3 \text{ 重項} : \alpha\alpha, (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha + \beta\beta), \beta\beta$$

$$1 \text{ 重項} : (1/\sqrt{2})(\alpha\alpha - \beta\beta)$$

という(ありふれた)関数でも、本 monograph の読後にこれらの関数を眺める感覚が変化していると感じていただけるならば望外の喜びです。

¹ 「残りの計算はここでは示さず、読者の演習問題とする」という記述に出会うことがありますが、その指示に従って残りの計算をやっても正しい結果が得られず苦しんだ、という経験が多く(原因は筆者の理解力不足)、この手の省略・割愛は、「解答が付いていない章末問題」同様、(あまり)好きではないです。

Clebsch-Gordan係数と射影演算子

2000年 10月 9日 初版第1刷
2002年 10月 22日 第2版第4刷
2004年 2月 24日 第3版第3刷
2006年 9月 16日 第4版第4刷
2009年 3月 16日 第5版第2刷

著者 山崎 勝義
発行 漁火書店

検印 

印刷 ブルーコピー
製本 ホッチキス
